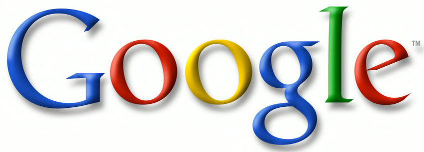
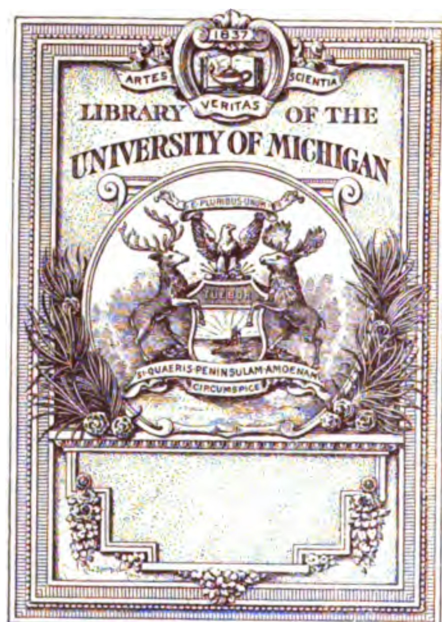
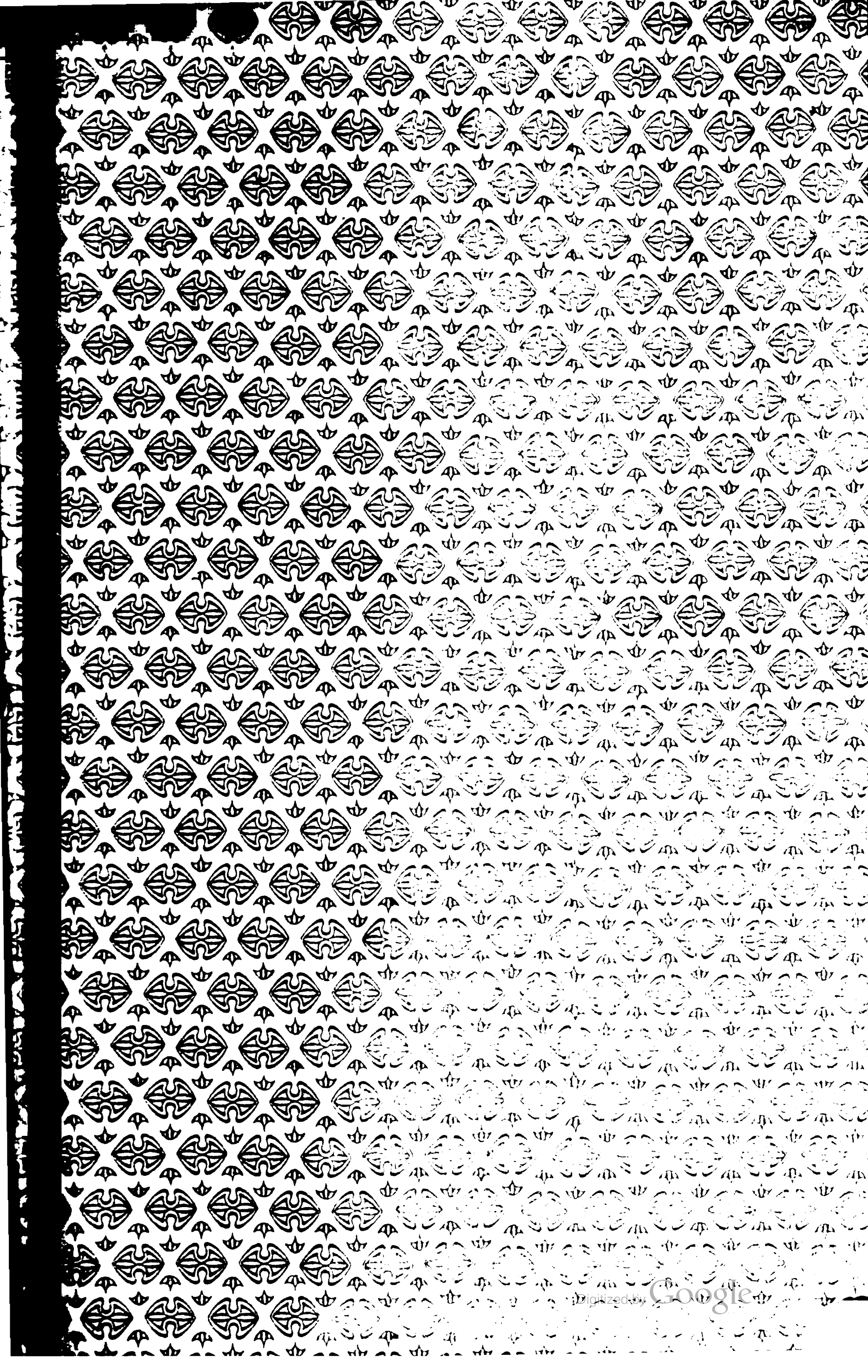



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANSICHTEN

ÜBER DIE

ORGANISCHE CHEMIE.

ERSTER THEIL.

ANSICHTEN

ÜBER DIE

ORGANISCHE CHEMIE.

VON

DR. J. H. VAN 'T HOFF.

ERSTER THEIL.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1881.

INHALTSVERZEICHNISS.

DEM HERRN

PROFESSOR TH. H. MAC GILLAVRY

VOM

VERFASSER GEWIDMET.

VORWORT.

Die vorliegende Arbeit soll etwa nicht ein ausführliches Lehr- oder Handbuch darstellen, sondern ihr Zweck ist nur skizzenweise eine Auffassung von der organischen Chemie zu geben, die vielleicht im Stande ist, dieselbe von neuen Gesichtspunkten her zu beleuchten.

Die speziell gewählte Eintheilung und Behandlungsweise sind durch eine möglichst vollständige Darstellung eines Theils der organischen Chemie erprobt, der in der Einleitung einige allgemeine Betrachtungen vorausgeschickt werden. Dies umfasst den ersten Theil der Arbeit.

Im zweiten Theil ist ein Gesammtblick über die ganze organische Chemie gegeben, wobei gerade Nachdruck gelegt wird auf diejenigen Anschauungen, zu welchen die von mir gewählte Behandlungsweise führt: Kenntniss der chemischen Beschaffenheit vom Kohlenstoff an und für sich und der Aenderungen, welche diese erfährt, wenn genanntes Element sich anderen Atomen oder Atomgruppen anlagert.

Utrecht, im October 1877.

Dr. J. H. van 't Hoff.

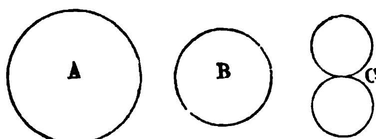
EINLEITUNG.

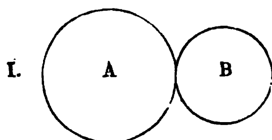
Die Chemie ist die Lehre von den Atomen; die organische Chemie diejenige des Kohlenstoffatoms. Wo sich dieses jedoch als solches nicht trennen und studiren lässt, bleibt nur die Möglichkeit übrig, aus dem Studium seiner Verbindungen ein Gesammtbild seiner Eigenschaften zu erhalten; die organische Chemie wird somit die Lehre der Kohlenstoffverbindungen, hat aber die genaue Kenntniss des genannten Elementes selbst zum Zweck.

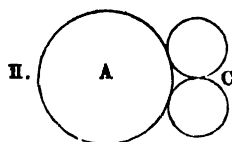
Die Wirkung, welche die Atome in grosser Entfernung gegenseitig ausüben, ist, wie sich aus der Anziehung der Himmelskörper ergiebt, nur von deren Masse und Entfernung abhängig: Form und Bewegung bleiben dabei ausser Betracht. Ganz anders jedoch verhält es sich in denjenigen kleinen Entfernungen, welche innerhalb eines Moleküls stattfinden. Die Wirkung von Form und Bewegung tritt in den Vordergrund, und die einfache Aeusserung der Gravitation entzieht sich dem Blick: es entstehen Affinität und Valenz, d. h. chemische Wirkung.

Anscheinend zwar den allgemeinen Gravitationsgesetzen ganz widersprechend, nöthigt die Natur der chemischen Kräfte jedoch nicht zur Einführung eines speciellen Princips. Vielmehr erscheint es nicht unmöglich, sich ein Bild der Wirkung von Form und Bewegung auf die Anziehung in kleiner Entfernung zu machen, das in allgemeinen Zügen die äussere Veränderung darstellt, welche die Gravitation erfährt, wenn sie zur chemischen Wirkung wird.

1) Einfluss der Form. In erster Linie wäre hierauf die eigenthümliche Affinitätserscheinung zurückzuführen, wodurch gewisse Atome, ungeachtet der kleineren Masse, so zu sagen, bevorzugt werden, wie z. B. das Chlor dem Brom und Jod gegenüber. Es lässt sich in einfacher Weise zeigen, dass wirklich eine kleinere Masse, wenn nur deren Form ein dichteres Annähern ermöglicht, eine dennoch grössere Anziehung äussern kann. Ein specieller Fall ergiebt Folgendes:







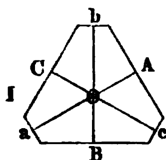
Betrachtet man die Wirkung eines kugelförmigen Atomes *A* auf zwei andere *B* und *C*, die nur der Form nach sich unterscheiden (wie es die Zeichnung ergiebt), während Masse und Dichte unter sich gleich sind; so lassen sich in den Verbindungen *A B* (I) und *A C* (II) die Kräfte bestimmen, wodurch die vereinten Atome zusammengehalten werden:

$$K_{(AB)} = c \frac{M_{(A)} \times M_{(B)}}{(R_{(A)} + R_{(C)} \sqrt[3]{2})^2}$$

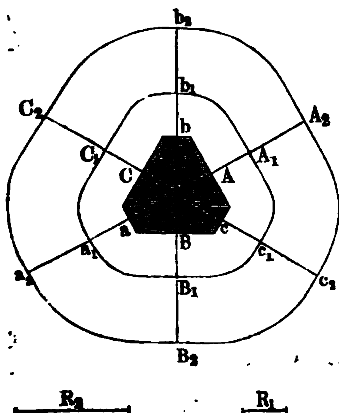
$$K_{(AC)} = c \frac{M_{(A)} \times M_{(B)}}{(R_{(A)} + R_{(C)})^3} \sqrt{R_{(A)} (R_{(A)} + 2 R_{(C)})}$$

(worin $M_{(A)}$, $M_{(B)}$ und $M_{(O)}$ resp. die Massen der gewählten Atome bezeichnen; $R_{(A)}$, $R_{(B)}$ und $R_{(C)}$ der Radius der Kugeln, deren betreffende Durchschnitte die Zeichnung ergiebt). Denkt man sich den Fall $R_{(A)} = 7 R_{(C)}$, so ergiebt sich $K_{(AC)} > K_{(AB)}$, d. h. die Wirkung von *A* auf *C* lässt diejenige von *A* auf *B* hinter sich zurück, ungeachtet der Gleichheit der beiden Massenpaare; es muss somit Fälle geben, worin die kleinere Masse bevorzugt wird.

In zweiter Linie sind die Valenzerscheinungen auf Wirkungen der Form zurückführbar: Die einfachste Betrachtung lehrt, dass jede Abänderung von der Kugelgestalt zu grösseren Aeusserungen der Anziehung nach bestimmten Richtungen führen muss, da sich das Atom an diesen Stellen so zu sagen besser annähern lässt. Jede derartige Form bedingt also eine gewisse Zahl Hauptanziehungsfähigkeiten, Valenzen. Beispielsweise führt eine willkürlich gewählte in der Ebene betrachtete Form I zu drei Hauptanziehungsfähigkeiten O A, O B und O C und zu drei anderen von untergeordneter Bedeutung O a, O b und O c; ein derartiges Atom würde sich somit als drei-, bisweilen als sechswerthiges verhalten. Es sei noch bemerkt, dass, wie sich aus der Form die Zahl und die Art, d. h. das unter sich Gleich- oder Verschiedensein der Valenzen herleiten lässt, so auch gewissermassen das Umgekehrte möglich ist, d. h. Bestimmung der Form aus genauer Kenntniss der Valenz; davon an Ort und Stelle weiter. Wo nun obendrein noch die Art des gebundenen Atoms die Bindungskraft bedingt, wird auch die Zahl der hervortretenden Valenzen davon abhängig sein, somit beim Vergleich der Verbindungen eines bestimmten Elementes mit verschiedenen anderen öfters eine Aenderung der Valenz auftreten.



2) Einfluss der Bewegung. Wenn sich ein Atom um eine bestimmte Lage gleichmässig in allen Richtungen hin und her bewegt, ist eine Aenderung der äusseren Form, somit auch von Affinität und Valenz nothwendige Folge. Wählt man sich einen bestimmten Fall, auch hier der Einfachheit wegen in einer Ebene gedacht, z. B. das oben als Ac Ba Cb bezeichnete Atom; so wird dieses, wenn die Schwingungen es von der Gleichgewichtslage um eine



Strecke R_1 entfernen, eine durch die Zeichnung als $A_1 c_1$ $B_1 a_1$ $C_1 b_1$ dargestellte äussere Form erhalten. Die Bedeutung davon ist zweierlei Art:

1) In erster Linie werden sämmtliche Atome genöthigt sein, in grösserer Entfernung vom oben beschriebenen zu bleiben, somit durch kleinere Kräfte daran zurückgehalten, d. h. die Affinitätserscheinungen vom schwingenden Atome sind abgeschwächt.

2) In zweiter Linie sind die Hauptanziehungsrichtungen weniger stark ausgeprägt, weil es sich jetzt um grössere Entfernung mit dem nämlichen Entfernungsunterschied handelt. Die drei oben als untergeordnet bezeichneten Valenzen werden somit mehr in den Hintergrund gerückt sein, und das Atom wird sich im Allgemeinen als trivalent verhalten. Mit wachsender Schwingungsgrösse, z. B. um eine Strecke R_2 von der Gleichgewichtslage wird das Atom die als $A_2 c_2$ $B_2 a_2$ $C_2 b_2$ bezeichnete äussere Form erhalten, und somit obige Folgen noch stärker ausgeprägt hervortreten. Das Atom büsst seinen chemischen Charakter allmählich ein.

Zieht man jetzt in Betracht, dass die Schwingungsgrösse der Atombewegungen von der Temperatur bedingt wird, so führt obige Anschauung zu dem thatsächlich gestützten Schlusse, dass Temperaturzunahme die Anzahl der Valenzen verkleinert, die Affinitätserscheinungen abschwächt, also die gegenseitige Atomwirkung allmählich zur einfachen Gravitationsäusserung zurückführt. Thatsache ist, dass es eine obere Temperaturgrenze giebt, wobei von chemischer Wirkung nicht mehr die Rede ist; Thatsache ist auch, dass im entgegengesetzten Falle die chemischen Erscheinungen sich ungeheuer compliciren, zweifelsohne dadurch, dass bis dahin übersehene Valenzen zur Geltung kommen.

Die aufgestellten Betrachtungen ergeben als unmittelbare Folge, dass eine Atomvereinigung, ein Molekül, sich anderen gegenüber in der nämlichen Art und Weise, nur weniger scharf gezeichnet, äussert, wie das Atom selbst; auch das Molekül hat Affinität und Valenz, die zwar durch die eigen-

thümliche Zusammenstellung der Theile bedingt, nicht aber letzteren an und für sich eigen sind. So ergiebt sich eine Grundlage für die Betrachtung der sogenannten Molekularverbindungen, worauf an Ort und Stelle eingegangen werden soll.

Die Atombewegung wird jedoch nicht nur, wie bis dahin vorausgesetzt, von der Temperatur bedingt, sondern die in der Nähe befindlichen anderen Elemente, die fortwährend mit ersterem zusammenstossen, sind für die specielle Art der Bewegung, somit für die äussere Form ebenfalls entscheidend. Daraus ergiebt sich als allgemeine Folge, dass der chemische Charakter zwar in erster Linie durch die Natur des Atoms selbst bedingt wird, jedoch andere, in seiner unmittelbaren Nähe befindliche Elemente in dieser Hinsicht von grösster Wichtigkeit sind. Obendrein ist, wie sich ebenfalls erwarten lässt, der von einem bestimmten Elemente in dieser Weise auf andere ausgeübte Einfluss von derselben Natur, wie ich nachher eingehend darthun werde. Hier schalte ich zunächst nur noch ein paar Worte über die Art und Weise, wie sich die chemische Natur eines Elements oder einer Atomgruppe bezeichnen lässt, ein.

Im Vergleich zum Wasserstoff lassen sich die Elemente in zwei Gruppen von scharf ausgeprägt chemischem Charakter eintheilen, deren Verhalten sich einerseits neben, anderseits dem des genannten Körpers gegenüberstellt, und demnach mit den Namen positiv und negativ gedeutet werden kann. Das chemische Verhalten kennzeichnet sich bei den hervorragenden Gliedern beider Gruppen dadurch, dass die gegenseitigen Affinitätsäusserungen heftig sind, während diese bei Gliedern der nämlichen Gruppe fast verschwinden. Werden nun noch Kalium und Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff als Vertreter beider Gruppen angeführt, so ist wohl jede weitere Umschreibung überflüssig.

Anfangs wurde die Chemie als Lehre von den Atomen bezeichnet; nach obigen Betrachtungen ist sie speciell mehr zu

demjenigen Theile derselben zurückgeführt, welche sich mit der Wirkung der Atome in kleiner Entfernung beschäftigt. Ihr Zweck ist, aus der Beschaffenheit eines jeden Elementes diese Wirkung, somit, wenn von mehreren Elementen die Rede ist, ihr gegenseitiges Verhalten unter diesen Bedingungen kennen zu lernen; der Weg, welcher dazu führt, ist gerade das Studium des gegenseitigen Verhaltens, weil das Atom als solches sich der Betrachtung entzieht. Ein wichtiger, vielleicht bis jetzt unterschätzter Theil der chemischen Wissenschaft ist derjenige, welcher sich damit beschäftigt, aus dem so verschiedenen gegenseitigen Verhalten der Atome ein Gesammtbild von den Eigenschaften jedes einzelnen zu erhalten.

Die also als Ausgangspunkt dienende Kenntniss der Verbindungen lässt sich von zwei Gesichtspunkten her betrachten: in erster Linie das Verhalten an und für sich; in zweiter Linie das Verhalten anderen gegenüber; gewöhnlich mit den resp. Namen physikalische und chemische Beschaffenheit bezeichnet. Tritt auch letzteres des complicirten Verhaltens wegen oft in den Vordergrund, so haben beide doch gleiche Bedeutung für die Kenntniss der Verbindung, beiden gebührt gleiches Interesse.

Die Gesammtbetrachtung der so verwickelten chemischen Beschaffenheit einer Verbindung wird durch die Beantwortung der Frage erzielt: Was wird unter bestimmten Umständen, nach bestimmter Zeit die Folge des Zusammenbringens einer Verbindung mit bestimmten Mengen anderer, ebenfalls der chemischen Natur nach bekannten Verbindungen sein? Der Lösung dieser grossen Frage liegt der schöne Gedanke zu Grunde, dass die Einwirkung von mehreren Körpern sich stets auf eine gleichzeitig oder nach einander stattfindende Einwirkung von Körperpaaren zurückführen lässt. Zunächst werde ich also diese Elementarfrage etwas eingehender betrachten. Ihre Lösung berührt zwei Punkte:

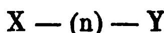
1) Die Bestimmung der entstehenden Verbindungen ihrer Natur nach;

2) Die Bestimmung der von jeder sich in gewisser Zeit bildenden Menge.

Kurzweg könnte man sagen, die vollständige Antwort erfordert eine qualitative und eine quantitative Lösung. Ueber beides möchte ich einige Anschauungen geben:

I. Wenn die chemische Einwirkung zweier Moleküle auf einander die Valenz sämmtlicher Atome ungeändert lässt, treten immer folgende einfache Erscheinungen auf:

Jedes Molekül hat einen Angriffspunkt, d. h. ein Atom- oder Gruppenpaar, deren Bindungsweise sich ändert. Betrachtet man nur diese Bindung und stellt man das ganze Molekül durch ein Symbol:



$$X - (n) - Y$$

dar, worin X und Y die zusammenstellenden Atom- oder Gruppenpaare sind, deren n-fache Bindung bei der betreffenden Reaction angegriffen wird, so ergiebt eine einfache Formel sämmtliche mögliche Einwirkungsformen zwischen zwei Molekülen:

$$\begin{array}{ccccccc} x_1 & & x_2 & & x_1 - (p_1) - & & x_2 \\ | & & | & & | & & | \\ (n_1) & + & (n_2) & = & (q_1) & & (q_2) \\ | & & | & & | & & | \\ y_1 & & y_2 & & y_1 - (p_2) - & & y_2, \end{array}$$

d. h. ein Theil der Bindungen, Anfangs zum inneren Zusammenhalten eines Moleküls benutzt, dient zur Vereinigung der früher getrennten Theile. Die gemachte Voraussetzung unter Beibehaltung der ursprünglichen Valenz lässt sich durch die einfache Gleichung darstellen:

$$n_1 = p_1 + q_1 = p_2 + q_1 \quad \text{und} \quad n_2 = p_1 + q_2 = p_2 + q_2,$$

deren Einführung obige Formel in folgender Weise umgestaltet:

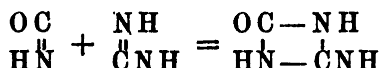
$$\begin{array}{ccccccc} x_1 & & x_2 & & x_1 - (p_1) - & & x_2 \\ | & & | & & | & & | \\ (n_1) & + & (n_2) & = & (n_1 - p_1) & & (n_2 - p_1) \\ | & & | & & | & & | \\ y_1 & & y_2 & & y_1 - (p_1) - & & y_2 \end{array}$$

Diese Formel umfasst wesentlich ein Gesammtbild der verschiedenen Reactionsformen, die ihrer Natur nach drei Typen angehören:

1) Erste Reactionstype: $n_1 > p_1$ und $n_2 > p_1$.

Die vorausgesetzte Gleichung bleibt der Form nach für diesen Fall ungeändert; in Worten lässt sich diese Reactionstype in folgender Weise fassen:

Zwei Moleküle legen sich unter Bildung einer geschlossenen Kette an einander. Als Beispiel wähle ich die Bildung von Amidocyansäure aus Cyansäure und Carbodiimid:



In diesem Falle ist $n_1 = n_2 = 2$ und $p_1 = 1$. Sind beide Moleküle gleich, so giebt obige Gleichung das allgemeine Bild der sogenannten bimolekularen Polymerisation, beispielsweise der Bildung von Dicyandiamid.

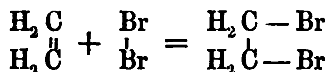
2) Zweite Reactionstype: $n_1 > p_1$ und $n_2 = p_1$.

Die vorausgesetzte Gleichung erhält somit durch Verschwinden von $n_2 - p_1$ eine abgeänderte Form:

$$\begin{array}{c} x_1 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_1 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ | \\ (n_2) \\ | \\ y_2 \end{array} = \begin{array}{l} x_1 - (n_2) - x_2 \\ \;| \\ (n_1 - n_2) \\ \;| \\ y_1 - (n_2) - y_2 \end{array}$$

Es lässt sich diese Reactionstype in folgender Weise bezeichnen:

Zwei Moleküle legen sich ohne Bildung einer geschlossenen Kette an einander. Als Beispiel wähle ich die Bildung von Bromäthylen aus Brom und Aethylen:



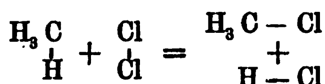
In diesem Falle ist $n_1 = 2$, $n_2 = p_1 = 1$.

3) Dritte Reactionstype: $n_1 = n_2 = p_1$.

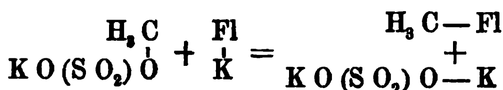
Die vorausgesetzte Gleichung erhält jetzt durch beiderseitiges Verschwinden von $n_1 - p_1$ und $n_2 - p_1$ folgende Form:

$$\begin{array}{c} x_1 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_1 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ | \\ (n_1) \\ | \\ y_2 \end{array} = \begin{array}{c} x_1 - (n_1) - x_2 \\ + \\ y_1 - (n_1) - y_2. \end{array}$$

Sie stellt sich in gewissen Beziehungen den beiden ersteren gegenüber, da es sich hier um ein Zerfallen in zwei neue Moleküle handelt. Wo oben von Zusammenfügung, Addition, die Rede war, erhält diese Reactionsform den Namen Substitution, Umtausch, da sich die Gruppen wesentlich verdrängt haben, X_2 an die Stelle von Y_1 und Y_2 an diejenige von X_1 getreten ist. Im Allgemeinen bezeichnet man diesen Fall mit dem Namen Verdrängung (Substitution) oder doppelter Umtausch, je nachdem die sich gegenseitig vertretenden Moleküultheile einzelne Atome oder Atomgruppen sind. Als Beispiel für ersteren Fall wähle ich die Bildung von Chlormethyl aus Methan und Chlor:



als Beispiel für letzteren wähle ich diejenige von Fluormethyl aus methylschwefelsaurem Kalium und Fluorkalium:



in beiden Fällen ist $n_1 = n_2 = p_1 = 1$.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sämmtliche Zersetzungstypen (Zerfallen eines Moleküls in mehrere andere), obige Annahme von gleichbleibender Valenz vorausgesetzt, sich auf die nämliche Gleichung, jedoch in umgekehrtem Sinne, zurückführen lassen. Umwandlungen sind als nach einander stattfindende Zersetzung und Verbindung zu betrachten.

II. In zweiter Linie seien hier noch einige Anschauungen über die quantitative Lösung der besprochenen Elementarfrage eingeschaltet:

Obiges ergiebt, dass eine Verbindung durch gegenseitiges Zusammentreffen der einwirkenden Moleküle bedingt wird. Somit ist die Gesammtmenge der einer Reaction unterliegenden Moleküle von der Zahl des Zusammentreffes abhängig; dazu tritt dann noch eine sogenannte Einwirkungsfähigkeit beider Körper, von deren Art und Reactionsumständen bedingt.

Genau wird sie bezeichnet durch die Zahl der Moleküle, welche bei einer bestimmten Menge Zusammenstösse der Reaction unterliegt.

Für homogene Gemische von zwei reactionsfähigen Körpern lassen sich auf diese Annahme Berechnungen stützen, die ich hier nur andeutungsweise besprechen werde, wovon aber nachher eingehend die Rede ist.

Man denke sich ein homogenes Gemenge, also gemischte Flüssigkeiten oder Gase, von zwei Körpern, deren Moleküle *A* und *B* im Stande sind, ein Reactionsprodukt *C* zu geben. Unter den Umständen, wobei die Einwirkung stattfindet, würden genannte Körper, wenn von beiden in der Raumeinheit eine Molekülzahl anwesend war, die man sich gleichfalls als Einheit denkt, im Zeitelemente c Moleküle des Productes *C* bilden, somit:

$$\frac{d.C}{d.t} = c.$$

Diesen Werth c, von der Art der einwirkenden Körper und von den Reactionsbedingungen abhängig, werde ich immerhin als Einwirkungscoëfficient bezeichnen.

Aendert man jetzt nach einander den Raum, worin die Moleküle enthalten sind und deren Menge, unter Beibehaltung der sonstigen Umstände, so wird nur die Zahl des Zusammentreffens umgestaltet und zwar der einfachsten Annahme nach in der Weise, dass sie dem Gesammtvolum (V) umgekehrt, der Gesammtzahl der darin anwesenden Moleküle (P und Q) aber gerade proportional ist; somit wird obige Gleichung:

$$\frac{d.C}{d.t} = c\frac{PQ}{V}.$$

Handelt es sich nicht um eine Verbindung, sondern um eine Zersetzung, wobei also das Zusammentreffen keine Bedingung mehr ist, so gestaltet sich alles einfacher, und die Zahl der zersetzten Moleküle in Zeitelemente ist nur der Gesammtmenge der in Zersetzung begriffenen Moleküle (P) proportional, somit:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,P,$$

worin sich dann k als Zersetzungscoëfficient bezeichnen liesse.

Ist in dieser Weise die Gesammtlösung einer Elementarfrage gegeben, so lässt sich in wenigen Worten erörtern, wie man zur Lösung einer complicirteren Aufgabe schreiten kann: Ist beispielsweise ein homogenes Gemenge dreier Körper *A*, *B* und *C* vorhanden; ist das Gesammtvolum V, die Molekülzahlen resp. *P*, *Q* und *R*, und wirken z. B. *A* auf *B* und *A* auf *C* unter Bildung von Producten *S* und *T* ein, so theilt sich *P* zwischen beiden, und zwar in bekannter Weise, wenn nur die Einwirkungscoëfficienten (c_1 und c_2) gegeben sind, und zwar:

$$\frac{d.S}{d.t} = c_1 \frac{PQ}{V} \text{ und } \frac{d.T}{d.t} = c_2 \frac{PR}{V}.$$

Hiermit ist das allgemeine Princip gegeben, das nachher öfters Anwendung finden wird.

Schliesslich einige Bemerkungen über die von mir gewählte Behandlungsweise:

Da es sich um die Lehre der Kohlenstoffverbindungen handelt, ist die Beschreibung dieses Elements in erste Linie gestellt, und dabei einiger Werth auf kurze Anführung derjenigen Eigenschaften gelegt, wodurch sich dieses Element dem Gesammtgebiete aller anderen gegenüberstellt. Eingehender komme ich darauf im zweiten Theile zurück, da ja die ganze Arbeit genaue Kenntniss des Kohlenstoffs selbst erzielt.

Die in der ersteren Hälfte streng durchgeführte Eintheilung ist so gewählt, dass die angeführten Thatsachen sich stützend auf einander stellen. Als Grundlage habe ich deshalb die Zahl der in einer Verbindung an einander gelegten Kohlenstoffatome gewählt, und ausführlich ist die Gruppe derjenigen Körper zusammengestellt, worin niemals zwei Kohlenstoffatome ohne weiteres an einander gelagert sind. Diesen Theil habe ich mit dem Namen Methanderivate bezeichnet,

da sich sämmtliche darin beschriebene Verbindungen vom Methan durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen herleiten lassen. Darauf stützt sich somit auch die weitere Eintheilung, welche ich kurz in folgender Weise darstelle:

I. H_4C. Methan.

II. $H_3C(\overset{\prime}{R})$. Methylderivate, d. h. diejenigen Körper, welche sich vom Methan durch Ersetzung eines einzelnen Wasserstoffatoms herleiten lassen.

III. $H_2C(\overset{\prime\prime}{R})$. Methylenderivate, diejenigen Körper, welche sich daraus durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome herleiten lassen.

IV. $HC(\overset{\prime\prime\prime}{R})$. Formylderivate, diejenigen, worin nur noch ein einzelnes Wasserstoffatom des ursprünglichen Methans übrig bleibt.

V. $C(\overset{\prime\prime\prime\prime}{R})$. Carbonderivate, worin alle Wasserstoffatome des Methans ersetzt sind.

Die weitere Eintheilungsweise wird bei jeder Gruppe aus einander gesetzt werden.

Wie oben angeführt, lässt sich die Kenntniss jeder Verbindung in diejenige der physikalischen Beschaffenheit, das ist das Verhalten des Körpers an und für sich, und in diejenige der chemischen Beschaffenheit, d. h. das Verhalten anderen Körpern gegenüber, eintheilen. Die Beschreibung jedes Körpers wird somit in zwei Abtheilungen zerfallen (betreffs der ersteren Hälfte möchte ich möglichst ausführlich sein, besondern Werth legend auf diejenigen physikalischen Ergebnisse, welche sich durch Zahlen geben lassen); betreffs der zweiten Hälfte muss ich hier noch mit anführen, dass nur diejenigen Reactionen erörtert werden sollen, die den Körper in Beziehung zu anderen bringen, von denen schon die Rede war. Dadurch wird der Vortheil erzielt, dass jeder Reaction an einer bestimmten Stelle Erwähnung gethan werden muss, und Wiederholung umgangen wird.

Hierauf, und nur hierauf, wird sich der erstere Theil dieser Arbeit beschränken; vieles, Beschreibung der Darstellungsweise, Angaben über Vorkommen in Pflanzen etc., das ich zur technischen oder pharmaceutischen und Pflanzenchemie rechne, wird dadurch umgangen und Raum für möglichst ausführliche Fassung desjenigen gewonnen, was dem angegebenen Zweck nahe führt.

Vielleicht wird es dadurch gelingen, ein reineres Bild von der eigentlichen Kohlenstoffchemie zu geben, die immer durch fortwährende Einmischung von Dingen verzerrt wird, die ihr gänzlich fremd sein sollten, und entweder der Physiologie, Technik oder Phyto- und Zoochemie angehören.

Die

METHANDERIVATE.

ABKÜRZUNGEN.

Annalen der Chemie und Pharmacie. A. C.
Annales de Chimie et de Physique. A. P.
Journal für praktische Chemie. J. P.
Poggendorff's Annalen. P. A.
Comptes rendus. C. r.
Philosophical Transactions. P. T.
Philosophical Magazine. P. M.
Proceedings of the Royal Society. P. R.
Wiener Akademische Berichte. W. B.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. B. B.
Bulletin de la Société chimique de Paris. S. C.
Dampfdichte. D.
Spec. Gew. S.
Schmelzpunkt. Sm.
Siedepunkt. Sp.
Krystallform. K.
Ausdehnungscoëfficient. A.

Der Kohlenstoff (C_n).

Der Kohlenstoff ist von Lavoisier zuerst als Element betrachtet worden. Das Atomgewicht ergab sich:

75,005 (Dumas, Stas. A. P. (3) I. 1.)

75,028 (Erdmann, Marchand. J. P. XXIII. 159).

Vierwerthig (Kekulé) sind die Hauptanziehungsfähigkeiten den Ecken eines regelmässigen Tetraëders zugerichtet, dessen Centrum vom Atom selbst eingenommen wird. (van 't Hoff. Atomlagerungen im Raume).

Bezüglich der Kohlenstoffspectra sei auf die Originalstellen verwiesen: (Swan. A. P. (3) LVII. 363. Attfield. P. M. (4) XXV. 233. Plücker. P. A. CVII. 497. Dibbitz. P. A. CXXII. 497. Morren. A. P. (4) IV. 305. Lielegg. W. B. LVI. (2) 24; LVII. (2) 593. Deville. P. M. (4) XXXVII. 111. Wüllner. P. A. CXXXV. 497. Frankland. P. R. XVI. 419. Watts. P. M. (4) XXXVIII. 249; XL. 100; XLI. 12; XLVIII. 369, 456; XLIX. 104. Smyth. P. M. (4) XLIX. 24.)

Die weitere physikalische Beschaffenheit lässt sich am besten bei jeder Modification anführen, wozu man jetzt Diamant, Graphit und amorphe Kohle zählt.

A. Diamant.

K. Regulair. (Haidinger. W. B. XXXIX. 862. u. A.)

S. 3,529 bei 15° (Halphen. C. r. XL. 3) 3,51432 (Schrötter. W. B. LXIII. (2) 462) 3,51835 (Baumhauer. Arch. Neêrl. VIII. 97) 3,5143 (Schrauf. W. B. LIV. 479.)

A. 0,00000354 bei 40°: Zuwachs 4,32 $(^1/_{10})^8$ pro Grad, woraus sich für —42°,3 ein Dichtigkeitsmaximum ergiebt (Fizeau. C. r. LX. 1161; LXII. 1101, 1133; LXVIII. 1128.)

Spec. Wärme: 0,14687 (Regnault. A. P. (3) I. 204).
0,1192 (De la Rive, Marcet. A. P. (2) LXXV. 242; (3) II. 121).
0,1483 (Wüllner, Bettendorf. P. A. CXXXIII. 293).

Die Abweichung vom Dulong- und Petit'schen Gesetz wurde von Weber (P. A. CXLVII. 311.) als Folge einer sich mit der Temperatur ändernden spec. Wärme aufgeklärt, und zwar gemäss der Formel:

$$\gamma_t = 0,0947 + 0,000994\, t - 0,000000\,36\, t^2,$$

woraus sich ergiebt, dass die spec. Wärme ein bei 600° fast erreichtes Maximum erlangt, das sich dem Dulong'schen Gesetze anschliesst.

Refractionsäquivalent: 4,85 (Schrauf P. A. CXXXIII. 479.) 5 (Hagen P. A. CXXXI. 117).

B. Graphit.

K. Hexagonal (Mohs W. B. XXXIX 862).
Monoklin: a:b:c = 0,7069:0,5089:1 ab = 88° 14'. ¹) (Nordenskiöld. P. A. XCVI. 110).

S. 1,802 — 1,844 bei 20° (Löwe. J. P. LXVI. 186) 2,229 (Kenngott W. B. XIII. 469) 2,273 (Regnault. A. P. (3) I. 204).

A. 0,00002358 bei 40°: Zuwachs 3,03 $(^1/_{10})^8$ pro Grad (Natürl. Graph.).
0,0000162 bei 40°: Zuwachs 3,3 $(^1/_{10})^8$ pro Grad (Retortenkohle) (Fizeau. C. r. LXVIII. 1128).

Spec. Wärme: 0,166 — 0,2036 (Regnault. A. P. (3) I. 204; (4) VII. 450).
0,174 — 0,204 (Kopp. A. C. Suppl. III. 1).
0,1955 (Wüllner, Bettendorf. P. A. CXXXIII. 293).

Weber (l. c.) fand auch hier, dass die spec. Wärme von der Temperatur beeinflusst wird, und zwar nach der Gleichung:

$$\gamma_t = 0,1167 + 0,0136\, t,$$

¹) Im monoklinen Systeme werden Klinodiagonal mit a, Hauptaxe mit b, und Orthodiagonal mit c bezeichnet.

dass es also eine Temperatur giebt, wobei das Dulong'sche Gesetz anwendbar wird, und, was obige Gleichung nicht ergiebt, anwendbar bleibt.

Die Leitungsfähigkeit für Elektricität fand Matthiessen bei 22° 0,0386 — 0,0693 (Silber bei 0° = 100) (P. A. CIII. 428; Beetz. P. A. CLVIII. 653). Despretz sah in höherer Temperatur den Graphit Dampfform annehmen und sich wieder in der nämlichen Form krystallinisch absetzen; er beobachtete dabei auch Schmelzungserscheinungen. (C. r. XXVIII. 755; XXIX. 48,709; XXX. 367. Elsner. J. P. XCIX. 257). Ebenfalls bildet er sich, wenn der Kohlenstoff aus seiner Lösung in Eisen krystallisirt. (Deville. C. r. XLII. 49).

C. Amorphe Kohle.

Schwierig lässt sich bestimmen, ob die amorphe Kohle eine Modification an und für sich ist, oder nur als Graphit betrachtet werden kann, dem die krystallinische Ausbildung fehlt; es handelt sich also darum, ob wirklich die einzelnen Moleküle in beiden Fällen gleich und nur der Anlagerung nach verschieden sind, oder ob auch in ersterer Hinsicht ein Unterschied besteht. Weber (l. c.) nimmt die Existenz nur zweier Kohlenstoffmodificationen an, die er als durchsichtig und undurchsichtig bezeichnet und deren Unterschied bei höherer Temperatur verschwindet; Graphit und amorphe Kohle würden somit letzterer Modification angehören. Thatsache ist, dass wirklich da, wo die amorphe Kohle zur Krystallisation Gelegenheit findet, immer Graphitbildung erfolgt; so erhielt Deville (l. c.) beispielsweise aus Chlorkohlenstoff und Natrium oder Aluminium amorphe Kohle, während unter denselben Umständen Eisen zur Graphitabscheidung führte; im letzteren Falle waren ja die Krystallisationsbedingungen erfüllt.

S. 2,002 à 2,3 (Violette. A. P. (3) XXXIX. 291) 1,49 (Ventzke. J. P. LXI. 21).

Spec. Wärme: 0,2008 — 0,26085 (Regnault. A. P. (2) LXXIII. 1; (3). L 204).

0,165 (De la Rive, Marcet. A. P. (2) LXXV. 113).

Merkwürdig ist die Porosität der amorphen Kohle und die dadurch veranlasste Aeusserung der Flächenanziehung, besonders dadurch, dass sie sich in ihrem Verhalten der chemischen Wirkung ganz an die Seite stellt und so zu sagen eine Brücke bildet zwischen letzterer und den gewöhnlichen Gravitationserscheinungen. Von eigentlich chemischer Wirkung kann in diesem Falle wohl nicht die Rede sein, da der Kohlenstoff sich den kräftigsten Agentien gegenüber ganz inactiv verhält, und doch schliesst sich diese sogenannte Absorption in so mancher Hinsicht der chemischen Wirkung an, dass es wichtig ist, diese Uebereinstimmung in einzelnen Punkten zu berühren:

1) Bei der Absorption von Gasen durch Kohle tritt Wärmeentwicklung ein, und zwar eine grössere, als durch die einfache Verdichtung, welche dabei stattfindet, bedingt wird; sogar bei Absorption von Flüssigkeiten tritt die nämliche Erscheinung auf. (Favre. C. r. XXXIX. 729; Ventzke. J. P. LVII. 332; Melsens. A. P. (5) III. 522).

2) Nicht alle Körper werden mit gleicher Begierde und, wie die Versuche von Saussure mit Gasen ergeben, in gleicher Menge von der Kohle absorbirt (Bibliothéque Britannique. 1812. 299); wozu Favre bemerkte (l. c.), dass sie sich in dieser Hinsicht gewissermaassen ihrer Verdichtungsfähigkeit gemäss verhalten.

3) Dass jedoch letzteres nicht einzige Ursache ist, zeigt, ausserhalb des schon Mitgetheilten, die Fähigkeit der Kohle, verschiedene Körper ihren Lösungen zu entziehen, und eine Trennung herbeizuführen, die den Folgen einer chemischen Wirkung gleich ist. (Filhol. A. P. (3) XXXV. 206; Ventzke J. P. LVII. 332).

4) Die absorbirten Körper haben, als wären sie in eine chemische Verbindung hineingetreten, andere Eigenschaften erhalten; der Sauerstoff stellt sich dadurch z. B. in seinem geänderten Verhalten dem Ozon ganz nahe. (Calvert. C. r. LXIV. 1246. Stenhouse. Chem. Soc. J. VIII. 105).

Der Unterschied, welcher jedoch sämmtliche Erscheinungen von der eigentlich chemischen Wirkung fernhält, ist das Fehlen

einer bestimmten Gewichtsbeziehung zwischen Kohle und absorbirtem Körper; es handelt sich hier nicht um die Gesammtwirkung einer bestimmten Atommenge, also eines bestimmten Gewichts, sondern nur um deren theilweise sich auf die Oberfläche des Körpers beschränkende Aeusserung.

Umwandlungen der verschiedenen Kohlenstoffmodificationen unter sich. Nach Despretz's Angaben ist die Graphitform diejenige, in welcher sämmtliche Kohlenstoffarten in höherer Temperatur sich umgestalten (l. c.). Die amorphen Kohlenspitzen unterlagen dieser Umwandlung bisweilen nach theilweiser Verdampfung; auch niedere, wenn nur anhaltend wirkende Temperaturen (wie z. B. in der Gasretorte), sind für diese Umbildung genügend; Lösung in Eisen und Ausscheidung hat denselben Erfolg. Der Diamant geht bei grosser Hitze zunächst in amorphe Kohle über (Lavoisier, Jacquelin. C. r. XXIX. 48, Schrötter. W. B. LXIII. (2) 462), um schliesslich Graphitform anzunehmen. Es sei hier noch der kleinen Oktaëder Erwähnung gethan, welche Despretz (C. r. XXXVII. 369) zwischen den Kohlenspitzen erhielt und deren Härte derjenigen des Diamantes nahe kam.

Am einfachsten erscheint immerhin die Auffassung, dass neben einander durchsichtiger, amorpher und krystallinisch undurchsichtiger Kohlenstoff besteht, welche bei genügender Hitze sich der Reihe nach umwandeln.

Erklärungsversuche über die Allotropie des Kohlenstoffes. Die verschiedene äussere Beschaffenheit von zwei in der nämlichen Weise zusammengesetzten Körpern kann nur von folgenden Ursachen herrühren:

1) Die den Körper zusammenstellenden Moleküle können wirklich verschieden sein.

2) Die Art und Weise, wie die sonst gleichen Moleküle angeordnet sind, führen den einzigen Unterschied herbei.

Beide werden jedenfalls das Verhalten der Körper an und für sich, also die physikalische Beschaffenheit, bedingen; ersteres hauptsächlich die chemischen Eigenschaften. Sogar könnte man sie als physikalische und chemische Allotropie

bezeichnen; Hauptsache bleibt dabei, dass gerade das chemische Verhalten der in Rede stehenden Körper zur Entscheidung dienen kann, dass somit beim inactiven Kohlenstoff dieser Lösung grosse Schwierigkeiten entgegengestellt sind. Kurz werde ich die verschiedenen Meinungen, die darüber geäussert sind, zusammenfassen:

Kolbe, auf die Annahme gestützt, dass der Kohlenstoff als vier- ($\overset{''''}{C}$) und als zweiwerthiges Element ($\overset{''}{C}$) auftreten kann (J. P. (2) VII. 119), stellte folgende Hypothese auf:

$$\text{Diamant: } \overset{''}{C} = \overset{''''}{C} = \overset{''}{C}. \quad \text{Graphit: } \overset{''}{C} = \overset{''}{C}.$$
$$\text{Amorphe Kohle: } \overset{''''}{C} \equiv \overset{''''}{C}.$$

Kerckhoff (Arch. Neerl. II. 280) äusserte eine Hypothese, in welcher zugleich das Verhalten des Kohlenstoffs dem Dulong'schen Gesetz gegenüber ins Auge gefasst wurde; das Kohlenstoffatom sollte nämlich in den drei Modificationen aus je vier (amorphe Kohle), drei (Graphit) oder zwei (Diamant) Atomen (C = 12) bestehen, wodurch dann die Atomwärme zum normalen Werthe stieg.

Spring (Ann. d. l. Soc. Géol. Belg. II. 131) machte ganz in derselben Richtung einen Versuch, wählte sich aber je sieben Atome für amorphe Kohle, sechs für Graphit und vier für Diamant als die Verhältnisse der gesammten ein Molekül bildenden Atome; er sah in diesen Zahlen zugleich eine Beziehung zur Krystallform (amorph — 7, hexagonal — 6, regulär — 4).

Derartigen Annahmen liegt der Gedanke zu Grunde, dass nicht jedes Atom an und für sich schwingt, sondern mehrere gruppenweise zusammen, wodurch die nach Dulong und Petit für jedes Atom zur bestimmten Temperaturzunahme nöthige Wärmemenge jetzt für die zusammenschwingende Atomgruppe genügt. Die Zunahme der specifischen Wärme, wie sie Weber fand, würde somit auf eine allmähliche Dissociation dieser Atomgruppen hinweisen, welche bei gänzlicher Trennung zum Normalwerthe führt. Es sei noch bemerkt, dass die

Weber'sche Curve für Diamant ganz derjenigen ähnlich ist, welche man bei Dissociationserscheinungen mit wachsender Temperatur erhält.

Wichtig sind derartige Betrachtungen wenigstens deshalb, weil sie einige Aussicht auf Mittel zur Bestimmung der Molekulargrösse im festen oder flüssigen Zustande eröffnen. (Roorda Im Arch. Neerl. X. 4. 55).

In dieser Hinsicht lässt sich der Kohlenstoff noch weiter betrachten:

Groshans (Arch. Neerl. VI. 33) hat meines Wissens zuerst nachgewiesen, dass ein Körper C_3, als normales Glied einer Reihe $C_{n+2} H_{2(n-1)}$ betrachtet, einen sehr niederen Siedepunkt (20°) haben sollte. Victor Meyer (A. C. CLXXX. 192) kam bei ähnlichen Betrachtungen zu dem nämlichen Schlusse für einen Körper C_2; behauptet somit, dass der fast nicht in Dampf zu erhaltende Kohlenstoff, den wir kennen, ein äusserst hohes Condensationsprodukt ist, d. h. ein Körper, dessen Molekül einer grossen Zahl von Atomen zu Grunde liegt. Er führte nebenbei an, dass sich dies als eine Folge der nach den Ecken eines Tetraëders gerichteten Hauptanziehungsfähigkeiten betrachten liess, da in diesem Falle niemals gänzliche Sättigung der gegenseitig gebundenen Kohlenstoffatome eintreten kann, und somit eine starke Condensation veranlasst wird. (Siehe auch van 't Hoff. Maandblad v. Naturw. VI. 1. 50).

In der Bildung von Graphitsäure durch einfache Oxydation des Graphits (Brodie. P. T. 1859. 249; Berthelot. C. r. LXVIII. 185) liegt eine sich hier nahe anschliessende Thatsache; die Formel dieser Verbindung ($C_{11} H_4 O_5$) macht es ja wahrscheinlich, dass sie von einem Kohlenstoffmolekül herrührt, das wenigstens elf Atome enthält.

Hier möchte ich noch der Uebereinstimmung Erwähnung thun, welche oft zwischen dem Verhalten eines Elementes an und für sich und demjenigen in seinen Verbindungen besteht: Der Kohlenstoff, welcher sich in seinen Verbindungen durch die Fähigkeit auszeichnet, seine Atome aneinander zu reihen, hat dieselbe Eigenschaft auch bei seinem Auftreten im freien

Zustande erhalten. Noch schlagender ist in dieser Hinsicht der Schwefel, weil sich dabei durch directe Dampfdichte Bestimmung ergiebt, dass seine Moleküle einer ähnlichen Condensation fähig sind, wie schon der hohe Siedepunkt wahrscheinlich macht; dieselbe Fähigkeit, und das ist gerade wichtig, zeigen auch die Schwefelatome in Verbindungen, sie können sich wie der Kohlenstoff aneinander reihen ($K_2 S_5$ etc.).

Ueber die Stellung des Kohlenstoffs in der Reihe der Elemente hier nur ein Wort: er gehört zur Gruppe der im Allgemeinen vieratomig auftretenden Elemente: Kohlenstoff, Silicium, Titanium, Zirconium, Zinn, Lanthanium, Blei und Thorium. (Lothar Meyer. Mod. Theor. 3. Aufl. 293.)

Wichtiger ist es, diejenigen Eigenschaften des Kohlenstoffes kurz anzuführen, wodurch er sich den anderen Elementen gegenüberstellt, weshalb der Lehre seines chemischen Verhaltens ein so grosses Interesse gebührt:

1) Der Kohlenstoff ist im Allgemeinen vierwerthig. Kaum erscheint es nothwendig, den Zusammenhang, welcher zwischen Valenz und Derivatenzahl besteht, Erwähnung zu thun. Ein univalentes Atom wird doch mit n anderen, ebenfalls einwerthig, zu n Verbindungen führen, während ein bivalentes in dem nämlichen Fall zu $\frac{n(n-1)}{1.2}$, ein trivalentes zu $\frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}$, ein tetravalentes zu $\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1.2.3.4}$ führt.

Bei verhältnissmässig grossem Werthe von *n* wächst also die Derivatenzahl mit der Valenz bedeutend.

2) Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit, sich aneinander zu reihen. Schon ist erwähnt, dass diese Fähigkeit dem Kohlenstoff selbst auffällige Eigenschaften ertheilt; hier sei noch darauf Nachdruck gelegt, dass dies an und für sich die Ausdehnung der Kohlenstoffchemie nicht bedingen würde; der Schwefel hat beispielsweise bis zum gewissen Grade dieselbe Fähigkeit. Nur das Zusammenfallen davon mit der hohen Valenz führt die grosse Derivatenzahl herbei. Wie auch die

Schwefelkette an Atomen wächst, immer bleibt das Ganze bivalent, hat somit immer $\frac{n(n-1)}{1.2}$ Derivate; der vierwerthige Kohlenstoff aber führt in der nämlichen Weise zu Atomgruppen, deren Valenz fortwährend wächst. (p (h — 2) + 2 ist im Allgemeinen der Valenzwerth für p aneinandergereihte Atome, deren Valenz k ist.) (Siehe auch Cayley. B. B. VIII. 1056.)

3) Der Kohlenstoff ist im Stande, mit den meisten Elementen Verbindungen einzugehen. Man könnte das chemische Verhalten als zwischen positiv und negativ in der Mitte stehend betrachten; dadurch ist seine Verbindungsfähigkeit allen, auch sich selbst, wie kein anderes zugewandt; Sauerstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Chlor hält es in fast gleich energischer Weise zurück; aber einmal von den Anderen losgetrennt, wird es durch seine Selbstsättigung eins der inactivsten Körper.

Die Bedeutung von derartigen Betrachtungen ist vielleicht nicht zu unterschätzen. Jede Wissenschaft, welche das Studium der uns umgebenden Erscheinungen erzielt, ist gewissermaassen damit verwachsen und behält noch lange die Merkmale davon bei; sie entfaltet sich nicht gleichmässig in allen Richtungen, sondern verzweigt sich über die ordnungslos dahin gehäuften Erscheinungen, um erst später, davon getrennt, als selbstständiges Ganze aufzutreten. Das Gleiche erfuhr auch die organische Chemie; anfangs nur ein Spross, der von chemischem Wissen durch die so zu sagen zufällige Existenz einer Pflanzen- und Thierwelt auswuchs, trennte sie sich davon erst, als sie als die Lehre der Kohlenstoffverbindungen aufgefasst wurde, bildete sich sodann selbstständig weiter und verräth jetzt nur noch in der Nomenclatur ihre Herkunft. Diese freie Entwicklung war es, welche sodann zur genaueren Kenntniss des Kohlenstoffatoms führte und uns jetzt in den Stand setzt, in umgekehrter Richtung zu verfahren: Die Kohlenstofflehre selbst führt zu bestimmten Ansichten über die Pflanzen- und Thierwelt, in chemischer Hinsicht speciell zu der Ursache, welche den Kohlenstoff darin eine so wichtige Rolle spielen lässt.

Aus den kurz angeführten chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffes erhellt, dass dieses Element, mit Hülfe zweier oder dreier anderer, im Stande ist, die zahllosen Körper zu geben, die für die so verschiedenen Bedürfnisse eines lebendigen Wesens nothwendig sind; aus der fast gleichen Neigung, sich Wasserstoff oder Sauerstoff anzulegen, folgt die Fähigkeit der Kohlenstoffverbindungen, sich abwechselnd für Reductions- und Oxydationsvorgänge zu eignen, wie sie die gleichzeitige Existenz einer Pflanzen- und Thierwelt erfordert. Ein Element, dem letztere Eigenschaft abging, hätte es auch sonst die zuvor besprochene Selbstbindungsfähigkeit des Kohlenstoffes, wäre, wie z. B. das sich ausgeprägt positiv verhaltende Silicium, für einen derartigen Kreisprocess unfähig. Noch sei hier bemerkt, dass die Reduction, von der Kohlensäure ausgehend, niemals zum Kohlenstoff selbst führt, wo dann die schon berücksichtigte Condensation eine chemische Inactivität herbeiführen würde, welche zur weiteren Theilnahme am Kreisprocess sogleich unfähig macht. Am Schluss des zweiten Theiles wird hierauf ausführlich eingegangen werden.

Anfangs war von der Temperatur die Rede, insoweit sie die chemische Beschaffenheit eines Elementes ändert; gleiches erfährt auch der Kohlenstoff. Allmählich verliert er bei steigender Wärme seine Stelle zwischen Wasserstoff und Sauerstoff und wendet sich in seinen Neigungen mehr dem letzteren zu, seine Wasserstoffverbindungen wandeln sich leicht in Oxyde um; die Bedingungen für das Auftreten in einer Pflanzen- und Thierwelt sind ihm dann somit abgegangen. Das Umgekehrte wird wahrscheinlich bei niederer Temperatur stattfinden und sich dabei der Kohlenstoff mehr dem Wasserstoff zuwenden, ein Oxydationsvorgang somit erschwert werden. Man geht also nicht zu weit mit der Behauptung, dass die Existenz der Pflanzen- und Thierwelt die enorme Aeusserung der chemischen Eigenschaften sei, welche das Kohlenstoffatom bei unserer Erdtemperatur hat; dadurch ist somit auch die hervorragende Ausbildung der Kohlenstofflehre bedingt.

I. Das Methan, CH_4.

Volta. Op. III.

Physikalische Beschaffenheit. Ein bis jetzt nicht condensirtes Gas. D. 0,558 (Thomsen, Handw. Buch. III. 697) 0,5527 (Regnault, C. r. XXXVI. 676) (Rechnung 0,5528). Das Verhalten dem Druck gegenüber stellte Regnault in die Formel zusammen:

$$\frac{\alpha}{\delta} = \frac{h}{0{,}76}\{1 + 0{,}004585(h - 0{,}76) - 0{,}000421(h - 0{,}76)^2\}$$

worin α die Dichte beim Drucke h, δ diejenige bei 0,76 Mr. bezeichnet („Relation des expériences etc."). Reibungscoëfficient 0,000120 (Meyer. P. A. CXLIII. 14, CXLVIII. 526). S. W. 0,5929 (Regnault, C. r. XXXVI. 676). Brechungsindex C 1,000412; E 1,000471; G 1,000502 (Crouillebois C. r. LXVII. 692). Ueber das Spectrum siehe Wüllner P. A. CXLIV. 481.

Absorptionscoëfficient für Wasser: $0{,}05449 - 0{,}0011807t + 0{,}000010278t^2$ (Bunsen. A. C. XCIII. 18); für Kohle 10,01 (Wasserstoff 1; Smith. Chem. News. XVIII. 121).

Chemisches Verhalten. Nur von der Beziehung zum Kohlenstoff selbst kann hier die Rede sein und zwar von der Rückbildung dieses Elementes aus Methan, sodann von dessen Zusammentreten mit Wasserstoff zur Bildung des genannten Produktes.

a. Zersetzung des Methans. Durch Hitze wird das Methan, wenigstens theilweise, in seine Elemente gespalten (Davy, Edinb. Journ. of Sc. IV. 43; Berthelot C. r. LIV. 515); ein Gleiches bewirkt auch der elektrische Funken (Bischoff, Handw. Buch III. 698; Buff, Hoffmann, A. C. CXIII. 129; Berthelot, C. r. LXVII. 1188). Sodann lässt sich der Kohlenstoff vom Wasserstoff durch chemische Agentien trennen, welche letzteren entführen, z. B. durch theilweise Oxydation oder durch Chlor (Dumas. A. C. XXXIII. 187).

b. Bildung des Methans. Schwierig lässt sich entscheiden, ob das Methan sich wirklich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zu bilden vermag; bekanntlich führt direkte Ver-

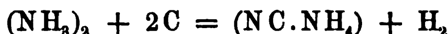
einigung von beiden zu Acetylen (Berthelot, A. P. (3) LXVII. 64); da sich aber unter diesen Bildungsumständen auch das Methan in Acetylen umwandeln würde (Berthelot, C. r. LIV. 515), bleibt die Frage, ob direkte Methanbildung erfolgt ist, noch offen. Wirklich entsteht dieses Gas aus beiden Componenten, wenn nur die Umstände eine sofortige Zersetzung des Produktes nicht nothwendig herbeiführen.

1. **Einwirkung von Wasserstoff in stat. nasc. auf Kohlenstoff.** Kuhlmann (A. C. XXXVIII. 62) beobachtete beim Erhitzen von Kohlenstoff in Ammoniak Methanbildung, welche sich am einfachsten derartig deuten lässt, dass sich der Kohlenstoff zuerst unter Cyanbildung den Stickstoff anlegt, sodann mit dem dabei entstehenden Wasserstoff in Verbindung tritt:



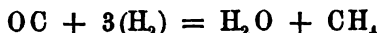
$$(NH_3)_4 + 3C = (NC.NH_4)_2 + CH_4$$

Hierzu muss jedoch bemerkt werden, dass, während Debus (A. C. XXXVIII. 64) die Reaction bestätigt fand, Langlois (ebendaselbst) und Weltzien (A. C. CXXXII. 224) nur Wasserstoffbildung beobachteten:



$$(NH_3)_2 + 2C = (NC.NH_4) + H_2$$

2. **Einwirkung von Kohlenstoff in stat. nasc. auf Wasserstoff.** Hierauf liesse sich beispielsweise die Methanbildung zurückführen, welche Brodie bei Reduction des Kohlenoxydes in Wasserstoff beobachtete (Chem. News. XXVII. 187). Der hier Anfangs entstehende Kohlenstoff legt sich dem Wasserstoff an:



$$OC + 3(H_2) = H_2O + CH_4$$

3. **Einwirkung von Kohlenstoff in stat. nasc. auf Wasserstoff in stat. nasc.** Zahllose Bildungsweisen lassen sich hierauf zurückführen, namentlich diejenigen, welche Berthelot beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff und Kupfer oder Eisen, mit Phosphorwasserstoff und Kupfer, mit Wasser und Eisen (A. P. (3) LIII. 121; Schiel A. C. CIV. 223) beobachtete. Eingehend können hier andere derartige Reactionen nicht angeführt werden, weil dabei vielleicht mehr eine schrittweise Reduction, als eine direkte Verbindung von

Kohlenstoff und Wasserstoff stattfindet und in diesen Fällen bei den betreffenden reducirten Körpern von dieser Verwandlung die Rede sein muss.

II. Methylderivate, R.CH_3.

Neben dem Methan stellt sich in erster Linie diese Gruppe seiner Derivate, worin nur ein Wasserstoffatom des ursprünglichen Körpers ersetzt ist, die man somit als Methylverbindungen betrachten kann. Die Eintheilung dieser Körper stützt sich ganz auf die Natur der Gruppe *R*, welche das ursprüngliche Wasserstoffatom ersetzt hat und also jedenfalls univalent sein muss. Um die einfachen Glieder den mehrcômplicirteren möglichst voran zu stellen, ist der Eintheilung die Valenz desjenigen Atoms zu Grunde gelegt, das in der Gruppe *R* direkt an Kohlenstoff gebunden vorkommt; für die mögliche Verwickelung dieser Gruppe ist obenbezeichnete Valenz die Bedingung.

Zwar führt die so gewählte Eintheilung zur Feststellung von Valenzen, ist somit durch Lösung einer schwierigen Frage bedingt, die sich nicht ohne Willkür entscheiden lässt. Für den erzielten Zweck ist aber genügend, dem Atome den Werth beizulegen, der am meisten zutrifft. Folgende Eintheilung ist also gewählt:

A. Die Gruppe *R* besteht aus einem einzigen Elemente Cl, Br, J, Fl, K, Na, Li, Rb, Cs, Tl und Ag.

Das Symbol derartiger Verbindungen wird somit: $H_3C.Cl$.

B. Die Gruppe *R* enthält ein direkt am Kohlenstoff gebundenes bivalentes Atom, dessen zweite Valenz anderweitig durch ($\overset{\prime}{X}$) gesättigt ist. Zu diesen Elementen werden O, S, Se, Te gerechnet und die meisten nicht speciell zu nennenden Metalle.

Das Symbol dieser Reihe wird somit: $H_3C.O(\overset{\prime}{X})$.

C. Die Gruppe *R* enthält ein direkt an Kohlenstoff gebundenes trivalentes Atom, das weiter durch ($\overset{\prime\prime}{X}$) gesättigt ist; hierzu werden dann die Elemente N, P, V, As, Mb, Sb, Ta, Bi gerechnet.

Das Symbol dieser Reihe wird somit: $H_3\,C.N(\overset{''}{X})$.

D. Schliesslich enthält die Gruppe *R* ein direkt gebunden quadrivalentes Atom, wozu dann Si, Ti, Zr, Sn, La, Pb und Th zu zählen wären.

Das Symbol dieser Reihe wird somit: $H_3\,C.Si(\overset{'''}{X})$.

A. Erste Gruppe $H_3\,C.R$; *R* ist ein univalentes Atom.

1. $H_3\,C.Cl$ **(Chlormethyl).** Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 25.

Physikalische Beschaffenheit. D. 1,731 (Rechnung 1,747). Durch Berthelot bei — 20° à — 22° condensirt (A. P. (3) XLIV. 348). S. p. — 23°73 (Regnault: „Relation etc.")

Dampfspannung (F): l. F = 5,48846 — 2,7257704 α^{t+30}, worin l. α = — 1,996975 (Regnault. l. c.). Reibungscoëfficient: 0,000116 (Meyer, P. A. CXLIII. 14; CXLVIII. 526).

Chemisches Verhalten. Der Körper bildet sich aus Chlor und Methan im Sonnenlichte (Kolbe, Varrentrapp. A. C. LXXVI. 37): $H_4C + Cl_2 = H_3C.Cl + HCl$.

Dem Wasser gegenüber verhält es sich eigenthümlich, löst sich darin verhältnissmässig leicht; nach Bayer 5,304 vol. bei 7°; 4,172 bei 14°; 3,462 bei 20°; 3,034 bei 20° (A. C. CIII. 181; Dumas, Péligot l. c., Berthelot C. r. XLV. 916); bei 6° erhielt derselbe ein krystallinisches Hydrat; auch Berthelot fand das Nämliche (A. P. (3) XLVI. 488). Dieser Thatsache stellt sich Loir's Beobachtung zur Seite, der eine ebenfalls krystallinische Verbindung mit Schwefelwasserstoff erhielt (C. r. XXXIV. 547).

2. $H_3\,C.Br$. **(Brommethyl).** Pierre. Journal de Pharm. (3) XIII. 157.

Physikalische Beschaffenheit. D. 3,253 (Rechnung: 3,287) (Bunsen. Gasom. Meth. 122).

S. p. 13° bei 0,759 Mr. S. g. 1,66443.

A. 0, 0010616818 + $0{,}0_{(5)}33153t$ + $0{,}0_{(6)}1138t^2$ (Pierre. A. P. (3) XV. 325).

In chemischer Hinsicht kann hier nur von dem krystallinischen Hydrat, das Berthelot erhielt (A. P. (3) XLVI. 488), die Rede sein.

3. *$H_3C.J$* **(Jodmethyl).** Dumas, Péligot. l. c.

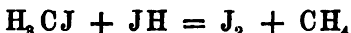
Physikalische Beschaffenheit. D: 4,883 (Rechnung 4,913).

S. p. 43°,8 bei 0,7502 Mr. (Pierre l. c.) 42°,2 bei 0,752 (Andrews Chem. Soc. J. I. 27). Latente Dampfwärme 46,1 (Andrews. l. c.).

S. g. 2,237 bei 22° (Dumas, Péligot) 2,1992 (Pierre l. c.) 2,2636 (Hagen. P. A. CXXXI. 117). A: 0,0011995908 + $0{,}0_{(5)}2163\,t + 0{,}0_{(7)}1\,t^2$ (Pierre. l. c.). Brechungsindex: A 1,52434, B 1,54243, G 1,55387 (Haagen l. c.).

Chemisches Verhalten. a. Beziehung zum Methan. Durch Reduction lässt es sich darin zurückführen:

1) Mit Hülfe von Jodwasserstoff (Butlerow. A. C. CXLIV. 36)



$$H_3CJ + JH = J_2 + CH_4$$

2) Mit Hülfe von Wasserstoff in stat. nasc. So verwandelte sich das Jodmethyl in Methan, als Burkheimer und Frankland (A. C. CXVI. 329) dasselbe in ätherischer Lösung mit Natrium zusammenbrachten; ebenfalls auch mit Hülfe des Kupferzinkelementes (Gladstone. Tribe. B. B. VI. 455).

b. Beziehung zu Chlormethyl. Das Chlor an und für sich zersetzt schon das Jodmethyl im Sonnenlicht unter Bildung von Chlormethyl (Pierre. Journ. de Pharm. (3) XIII. 156); Chlorjod vermittelt das Nämliche (Friedel, Sylva. S. C. (2) XVII. 537).

Auch Quecksilberchlorid tauscht mit Jodmethyl die Halogenen um: $(H_3CJ)_2 + HgCl_2 = (H_3CCl)_2 + HgJ_2$ (Schlagdenhausen. Journ. d. Pharm. (3) XXIX. 247).

Schliesslich sei noch die Zersetzung erwähnt, welche das Jodmethyl im Sonnenlicht unter Jodausscheidung erfährt.

Betrachtungen über das Verhalten des Methyls den Halogenen gegenüber.

1) Ganz dem Wasserstoffe ähnlich äussert sich das Methyl dem Chlor gegenüber heftiger wie gegen Brom und schliesslich gegen Jod.

2) Als erste Folge davon zersetzt sich das Jodmethyl schon an und für sich im Sonnenlichte, während die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen dazu unfähig sind.

3) In zweiter Linie lässt sich durch Chlor das Jod in Jodmethyl ersetzen.

4) Sodann ist die Wasserstoffverbindung des Methyls, das Methan, im Stande, durch Chlor in die entsprechende Chlorverbindung übergeführt zu werden, während Jod dazu unfähig ist. Bei der Bildung des Chlormethyls finden nebeneinander zwei Reactionen statt, Bildung von Chlormethyl und Salzsäure, die grössere Bindungsneigung des Wasserstoffes zum Chlor dem Jod gegenüber unterstützt den Vorgang bei diesem Processe.

5) Hieran schliesst sich die Thatsache, dass Jodwasserstoff Jodmethyl zu Methan zurückführt. Nicht nur bleibt die Bildung von Jodmethyl vermittelst Jod und Methan aus, sie vollzieht sich sogar in umgekehrtem Sinne, und der Unterschied von Chlor und Jod, Methyl gegenüber, charakterisirt sich am schärfsten in den beiden Gleichungen:



$H_3C.H + Cl_2 = H_3C.Cl + ClH \qquad H_3C.J + JH = H_3C.H + J_2$

4. $H_3C.Fl$ **(Fluormethyl).** Dumas, Péligot (l. c.).

D. 1,186 (Rechnung 1,176). Gas, das sich bei 15° in $^1/_8$ Vol. Wasser löst.

B. Zweite Gruppe: $H_3C.R$; R enthält ein direkt am Kohlenstoff gebunden bivalentes Element. Bei Eintheilung dieser Gruppe lässt sich somit am einfachsten dieses Element selbst zu Grunde legen. In erster Linie steht der Sauerstoff, also die Verbindungsreihe vom Gesammtsymbol: $H_3C.O(\overset{\prime}{X})$. Die Einfachheit der Gruppe $(\overset{\prime}{X})$ bedingt hier den Platz, welchen der betreffende Körper einnimmt:

1. $H_3C.OH$ **(Methylalkohol).** Taylor. 1812.

Physikalische Beschaffenheit. D. 1,12 (Dumas, Péligot. l. c.) (Rechnung 1,107). Sp. 66°,5 (Dumas, Péligot) 60° (Kane. A. C. XIX. 164), 65° (Kopp. A. C. LV. 195) 60°,5 (Delffs. A. C. XCII. 277) 65°,5 — 65°,7 (Kopp. P. A. LXXII. 49) 66°,3 bei 0,759 Mr. (Pierre A. P. (3) XV. 358) 65°,8 bei 0,767 Mr. (Andrews. Chem. Soc. J. I. 27) 58°,6 bei 0,7574 Mr. (Dupré. L. P. XX. 336). Latente Dampfwärme 26,386 (Favre, Silbermann. C. r. XXIII. 413) 26,37 (Andrews. l. c.). Die Dampfspannung (F) gab Regnault durch die Formel:

$$l.F = 5{,}3214897 - 4{,}320622\,\alpha^{t+14} \quad (l.\alpha = 1{,}9969288)$$

S. g. 0,798 bei 20° (Dumas, Péligot) 0,7973 bei 15° (Graham. P. T. 1861. 373) 0,8142 (Kopp. A. C. XCIV. 257) 0,807 (Deville. A. P. (3) V. 139) 0,8207 (Pierre A. P. (3) XV. 358) 0,7964 (Landolt. P. A. CXXIII. 595) 0,81371 bei 10° (Dupré. l. c.).

A. $0{,}0011855697 + 0{,}0_{(6)}15649\,t + 0{,}0_{(8)}91\,t^2$ (— 38° bis + 69°,4 Pierre l. c.)

$0{,}0011342 - 0{,}0_{(6)}13635\,t + 0{,}0_{(8)}87\,t^2$ (0 bis + 61°,2 Kopp. A. C. XCIV. 257). Spec. Wärme 0,67127 (Favre, Silbermann. C. r. XXIII. 413) 0,593 (Regnault) 0,613 (Andrews. Chem. Soc. J. I. 27) 0,645 (Kopp. P. A. LXXV. 98) 0,58325 (Dupré. l. c.). Brechungsindex: bei 9°,5 1,3269 (Delffs. Jahrb. Pharm. I. 1) bei 15°,5 B 1,3349; C 1,3352; D 1,3364; E 1,3387; F 1,3404; G 1,3432; H 1,3479 (Crouillebois. A. P. (4) XXII. 139); 1,3358 (Deville. l. c.) Gladstone bestimmt dieselbe bei verschiedenen Temperaturen; davon hier nur bei 0°: A 1,3378; H 1,3519; bei 50°: A 1,3187; H 1,3331 (A. P. (3) LVIII. 121). Landolt findet A 1,32789; B 1,3332; G 1,33621 (P. A. CXXII. 545; CXXIII. 595). Die Transpirationszeit fand Graham: 0,63 bei 20° (P. T. 1861. 373); die Zusammendrückbarkeit: 0,0000913 bei 13°,5 (Grassi. A. P. (3) XXXI. 437) 0,00010879 (Dupré. l. c.); über Capillarwirkung siehe: Simon (A. P. (3) XXXII. 5) und Dupré. l. c.

Chemisches Verhalten. a. Verhalten gegenüber Wasser. Dass beim Zusammenbringen von Methylalkohol

und Wasser nicht einfache Mischung stattfindet, zeigen alle dabei eintretenden Erscheinungen. Ueberall da, wo man eine bestimmte chemische Verbindung als Product noch nicht aufgefunden hat, ist eine derartige Einwirkung von grossem Interesse, um die Mittel kennen zu lernen, deren Anwendung über die Natur einer Reaction Näheres ergiebt, ohne sich geradezu dem Reactionsproducte selbst zuwenden zu können.

In erster Linie steht die Wärmebildung als Maass einer eingetretenen Reaction; sie ward in diesem Falle von Favre bestimmt (C. r. LIX. 783); folgende Zahlen ergeben das Resultat für die calorische Wirkung beim Zusammenbringen von einem Molekül Alkohol mit je vier Molekülen Wasser:

605,16; 336,82; 197,78; 126,65; 62,57; 54,97; 46,12; 36; 19,26 (siehe auch Dupré's Bestimmungen. l. c.).

Sofort ergiebt sich hieraus, dass die Wärmebildung nicht dem Wasserzusatze proportional ist, dass somit das zugesetzte Wasser nicht eine proportionale Menge Alkohol bindet, wie beispielsweise Schwefelsäure in eine Lösung von Kalihydrat. Es handelt sich hier um eine Reaction, die zur Bindung von Methylalkohol und Wasser führend, sogleich durch die freie Zersetzung des Reactionsproductes beschränkt ist. Folgendermaassen liess sie sich in einfacher Weise betrachten: Bringt man eine gewisse Anzahl von Molekülen Alkohol (1) mit einer wechselnden Menge Wasser (p) zusammen, entsteht dadurch eine Verbindung von beispielsweise 1 Alkohol und n Wassermolekülen und sind in einem bestimmten Momente y Moleküle dieses Productes gebildet, so sind jetzt zusammen in der Flüssigkeit: $1 - y$ Alkoholmoleküle, $p - ny$ Wassermoleküle und y Moleküle der Verbindung; ist der Gesammtraum V, so wird die Neubildung des Productes bedingt durch:

$$\frac{d.y_1}{d.t} = c_1 \frac{(1-y)(p-ny)}{V}$$

die Zersetzung durch:

$$\frac{d.y_2}{d.t} = c_2 y,$$

worin c_1 und c_2 resp. Einwirkungs- und Zersetzungscoëfficient bezeichnen; die Totalneubildung, somit:

$$\frac{d.y}{d.t} = \frac{d.y_1}{d.t} - \frac{d.y_2}{d.t}$$

erreicht eine Grenze für den Fall:

$$c_1 \frac{(1-y)(p-ny)}{V} = c_2 y$$

wodurch also die Totalmenge des gebildeten Productes als Function von n und V gegeben wird. Das Gesammtvolumen (V) lässt sich näher deuten, wenn man das Molekularvolum von Alkohol, Wasser und Verbindung als m_1, m_2 und m_3 annimmt, wodurch: $V = m_1 (1 - y) + m_2 (p - ny) + m_3 y$. Da V nahezu constant bleibt, konnte man die einfache Gleichung

$$y = k(1 - y)(p - ny)$$

wählen, deren Ergebniss ganz der Art der Wärmebildung entspricht. Derartige Betrachtungen öffnen die Aussicht, den Werth von n, somit die Natur der gebildeten Verbindung, durch den Gang des calorischen Effects zu bestimmen.

Nicht nur die Wärmebildung, sondern auch die begleitende Contraction deutet auf chemische Wirkung hin. Ure bestimmte das S. g. der Mischungen (P. M. (3) XIX. 511)

100 %	Alk.	0,8136	60 %	Alk.	0,922
90 „	„	0,8437	50 „	„	0,9414
80 „	„	0,8727	40 „	„	0,9564
70 „	„	0,8994	35,71 „	„	0,962

Die hieraus berechnete Contraction ergiebt zwischen 50 und 60 ein Maximum, und meistens schliesst man, dass die dabei stattfindenden Mischungsverhältnisse dem eigentlichen Bindungsverhältnisse gleich zu stellen sind. Obige Betrachtungen zeigen aber sofort die Unrichtigkeit davon: Die Dichte der Mischung ergiebt sich, das Molekulargewicht von Alkohol und Wasser mit resp. M_1 und M_2 bezeichnend, als:

$$D = \frac{M_1 + pM_2}{m_1(1-y) + m_2(p-ny) + m_3 y}$$

und die sich hieraus herleitende Contractionsgrösse zeigt kein Maximum für den Fall n = p.

Deville bestimmte gleichzeitig den Brechungsindex (A. P. (3) V. 139):

100 % Alk.	0,807	1,3358	40 % Alk.	0,9429	1,3452
90 „ „	0,8371	1,3405	30 „ „	0,9576	1,3428
80 „ „	0,8619	1,3429	20 „ „	0,9709	1,3394
70 „ „	0,8873	1,3452	10 „ „	0,9751	1,338
60 „ „	0,9072	1,3462	5 „ „	0,9857	1,336
50 „ „	0,9232	1,3462	(siehe auch Dupré. l. c.).		

Das besprochene Contractionsmaximum fällt hier dem Landolt'schen Gesetz gemäss mit dem Maximum des Refractionsindex zusammen.

Graham (P. T. 1861. 373) bestimmte die Transpirationszeit von Mischungen und fand ein Maximum für diejenige, welche der Zusammensetzung $H_3C.OH + 3H_2O$ entspricht. Da bis jetzt die Transpirationszeit eines Gemisches nicht auf diejenige der Theile zurückführbar ist, lässt sich aus dem gefundenen Maximum auf die Art der entstandenen Verbindung kein Schluss ziehen.

Die Arbeit Dupré's über Methylalkohol und Wasser sei hier noch erwähnt (R. P. XX. 336). Wie schon angeführt bestimmte er die Mischungswärme, sodann auch das spec. Gewicht, Capillarverhalten, Zusammendrückbarkeit, spec. Wärme und Siedepunkt. Die durch Rechnung gefundenen Mittelwerthe ergaben die grösste Abweichung für Siedepunkt und Capillarverhalten bei 20 bis 30 % Alkoholgehalt, für spec. Gewicht und Zusammendrückbarkeit zwischen 50 und 60 %, für spec. Wärme zwischen 40 und 50 %.

Schliesslich seien noch der Versuche Hunter's (Chem. Soc. J. (2) VI. 186), der die Absorption von Dampfmischungen der beiden Körper für Kohle bestimmte, Erwähnung gethan.

b. **Beziehung zu Methan.** Nach Maumené (S. C. XIX. 243) lässt sich das Methan durch directe Oxydation theilweise in Methylalkohol überführen.

Thénard bewirkte umgekehrt die Reduction des letzteren zu Methan durch die sogenannte „effluve électrique" (C. r. LXXVI. 1508), wobei man zunächst an Wasserstoffbildung und dadurch herbeigeführte Reduction zu denken hat.

c. Beziehung zu Chlormethyl. Nach Berthelot (A. P. (3) LII. 97) bildet sich der Methylalkohol hieraus durch Einwirkung von Kali:



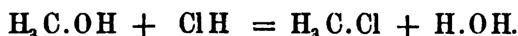
$$H_3C.Cl + KOH = H_3C.OH + KCl.$$

Umgekehrt lässt sich letzterer leicht in Chlormethyl überführen. Sämmtliche dazu geeignete Reactionen passen sich dem einfachen Schema an:



$$H_3C.OH + Cl(\acute{X}) = H_3C.Cl + (X).OH$$

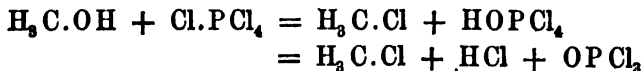
Der specielle Fall $(\acute{X}) = H$ ergiebt:



$$H_3C.OH + ClH = H_3C.Cl + H.OH.$$

Zu dieser Umwandlung ist der Methylalkohol fähig (Berthelot. A. P. (3) LII. 97), besonders dann, wenn die Salzsäure bei Anwesenheit von Methylalkohol gebildet wird, beispielsweise durch Schwefelsäure und Chlornatrium (Dumas, Péligot. l. c.), oder wenn, wie auch schon im wesentlichen hier der Fall ist, wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink, Chlorcalcium und Chloreisen (Groves. A. C. CLXXIV. 372) zugegen sind.

Ganz wie Salzsäure, wirken auch andere Chlorverbindungen, $Cl(\acute{X})$, wobei die Reactionsfähigkeit durch die Neigung der Gruppe $(\acute{X})$, sich dem Hydroxyl anzulegen, bedingt wird. So fünffach Chlorphosphor:



$$H_3C.OH + Cl.PCl_4 = H_3C.Cl + HOPCl_4$$
$$= H_3C.Cl + HCl + OPCl_3$$

Trichlorphosphor (Schiff. A. C. CIII. 164), Chlorschwefel (Carius. A. C. CX. 209), Chlorantimon, Chloreisen und Chlorzinn (Kuhlmann. A. C. XXXIII. 213) erfüllen denselben Zweck.

Die Identität des in dieser Weise aus Methylalkohol und Salzsäure gebildeten Chlormethyls mit dem aus Methan erhaltenen wurde von Berthelot dargethan (A. P. (3) LII. 98);

wenigstens, und derartig relativ sind immer solche Bestimmungen, liess sich kein Unterschied aufweisen.

d. Beziehung zu Brommethyl. Vermittelst Bromphosphor, der sich in der Flüssigkeit aus beiden Elementen bilden lässt, wird der Methylalkohol in Brommethyl übergeführt (Pierre. Journ. de Pharm. (3) XIII. 157).

e. Beziehung zu Jodmethyl.

Jodwasserstoff bildet Methylalkohol in Jodmethyl um (Sylva. A. P. (5) VII. 429); es lässt sich in der Flüssigkeit vermittelst Jodkalium und Salzsäure entwickeln (Wanklyn. S. C. VII. 92; de Vry. Journ. de Pharm. (3) XXXI. 169); auch Jod und Phosphor verhalten sich dem Chlorphosphor analog (Dumas, Péligot l. c. Landolt. A. C. LXXXIV. 44).

Fasst man schliesslich das Verhalten von Methylalkohol zu den schon besprochenen Körpern zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Der Wasserstoff des Methans lässt sich durch einfache Oxydation in Hydroxyl überführen und umgekehrt.

2) Das an Methyl gebundene Chlor lässt sich nur durch Kaliumhydroxyd in Hydroxyl umwandeln.

3) Die Hydroxylgruppe an Methyl gebunden, lässt sich durch die Halogene vermittelst deren Wasserstoffverbindung ersetzen.

Der Gesammtcharakter des Methylalkohols ist somit demjenigen einer Hydroxylverbindung von einem Metall etwa wie Zinkoxydhydrat ähnlich, das Methyl selbst ist also bestimmt positiv. Nur sei noch bemerkt, dass wenn auch die Natur der Reactionsvorgänge diesen Charakter hat, die Vorgänge selbst immer durch ein langsames Fortschreiten, man könnte sagen, durch einen kleinen Einwirkungscoëfficienten ausgeprägt sind.

Molekularverbindungen vom Methylalkohol.

Wo schon das Verhalten dem Wasser gegenüber als die bestimmte Aeusserung von chemischen Wirkungen aufgefasst

werden musste, wobei es jedoch nur indirecte Mittel gab, den Reactionsvorgang zu bestimmen, hat der Methylalkohol anderen Körpern gegenüber Bindungsfähigkeiten, deren Wirkung nicht durch Zersetzung des Products beschränkt wird, oder wobei jedenfalls der Zersetzungscoëfficient bedeutend kleiner ist:

$CaCl_2 . 4 (H_3C . OH)$. Dumas, Péligot. l. c.

$SbCl_5 . H_3C . OH$. Sm. p. 81°. Williams Chem. News. XXXIII. 256.

Weniger ausgeprägt (obige Producte sind krystallinisch, also bestimmt chemische Individuen) sind Verbindungen des Methylalkohols mit Eisen-, Zinnchlorid, Fluorbor und Fluorsilicium, welche sämmtlich, wie auch die beiden oben bezeichneten Körper, den Methylalkohol über den Siedepunkt zurückhalten, bei starker Hitze anderweitige Zersetzungen herbeiführen, in Wasser aber Methylalkohol abgeben (Kuhlmann. A. C. XXXIII. 213).

Wie schon früher erwähnt, lässt sich die Existenz von Molekularverbindungen zweiartig deuten: in erster Linie kann sie Folge sein der Aeusserung von bis jetzt unberücksichtigten Valenzen eines oder mehrerer der zusammengetretenen Atome; sodann kann aber auch der Bau des Ganzen neue Hauptanziehungsrichtungen, Valenzen herbeiführen. Darüber lässt sich nur durch Betrachtung einer grösseren Zahl entscheiden, und in dieser Beziehung stellt sich der Methylalkohol neben Wasser und andere Körper, wovon nachher die Rede, dadurch ausgeprägt, dass sie ein Sauerstoffatom gemein haben. Somit liess sich behaupten, dass die neu auftretenden Valenzen davon herrühren.

Metallderivate des Methylalkohols (Methylate).

$H_3C . OK$ und $H_3C . ONa$. Kaliummethylat. Natriummethylat. Dumas, Péligot. l. c.

Beide sind durch Einwirkung der betreffenden Metalle auf Methylalkohol erhalten, ebenso auch die Thalliumverbindung: $H_3C . OTh$. Thalliummethylat. (Lamy. A. P. (4) III. 373).

$(H_3C.O)_2.Zn$. Zinkmethylat. (S. C. Butlerow. 1864. 116).

Vielleicht wäre auch hierzu die Verbindung zu zählen, die Dumas und Péligot aus Bariumoxyd und Methylalkohol erhielten: $BaO(HOCH_3)_2$, vielleicht eine Molekularverbindung von $Ba{OCH_3 \atop OH}$ und $H_3C.OH$ möglicherweise einfach $Ba(OCH_3)_2$.

Diese Körper sind in mancher Hinsicht merkwürdig; zunächst zeigen sie, dass gemäss der für Methylalkohol gewählten Constitutionsformel ein Wasserstoffatom den drei anderen gegenübersteht und sich durch Metalle ersetzen lässt, während dazu die übrigen unfähig sind, ganz wie die Wasserstoffatome des ursprünglichen Methans. Wie immer, legt sich auch im Methylalkohol ein Metall gern dem Sauerstoff an.

Eigenthümlich ist sodann das Verhalten dieser Verbindungen dem Wasser gegenüber, wodurch eine Zersetzung nach der Gleichung:



$$H_3C.OK + H_2O = H_3C.OH + KOH$$

eintritt.

Das Wasser verhält sich dem Methylalkohol gegenüber als eine stärkere Säure und entnimmt ihm das Metall. Nur erfahren nicht alle Moleküle die gleiche Zersetzung, da auch Kali bei der Lösung im Methylalkohol zur Bildung von Kaliummethylat führt (Berthelot. A. P. (3) LIV. 87):



$$H_3C.OH + KOH = H_3C.OK + H_2O$$

Wo beim Zusammenbringen von Methylalkohol und Wasser Verbindung durch Zersetzung beschränkt war, handelt es sich hier um zwei Verbindungsvorgänge oder doppelte Umtausche, deren Folge gerade entgegengesetzt ist. Ein genaues Bild von derartigen Reactionen lässt sich wieder durch eine Formel geben, die wie früher der Gesammtausdruck einer bestimmten Reihe von Vorgängen ist. Bringt man einerseits Kaliummethylat mit Wasser und Methylalkohol zusammen, deren Molekülzahlen resp. 1, p und q, und sind in einem bestimmten Momente beispielsweise y Kalimoleküle gebildet, so enthält die Flüssig-

keit $1-y$ Methylat, $p-y$ Wasser, $q+y$ Methylalkohol; die Zersetzung des Methylats ergiebt sich dann durch:

$$\frac{d.y_1}{d.t} = c_1 (p-y)(1-y) \times \frac{1}{V}$$

die Bildung durch:

$$\frac{d.y_2}{d.t} = c_2 \frac{y(d+y)}{V}$$

somit erreicht die Gesammtbildung:

$$\frac{d.y}{d.t} = \frac{d.y_1}{d.t} - \frac{d.y_2}{d.t}$$

eine Grenze, wenn:

$$c_1 (p-y)(1-y) = c_2 y (d+y),$$

welche Gleichung die Totalmenge des gebildeten Kali's in Function der einwirkenden Körper ergiebt. Auf die Folgen dieser Gleichung, deren Anwendbarkeit in anderen Fällen dargethan wurde, wird nachher zurückgekommen werden (B. B. X. 669).

Kaum ist nothwendig, hier zu erörtern, dass bei der Zersetzung des Zinkmethylates z. B. fast totale Umwandlung möglich ist, weil hier eines der Zersetzungsproducte durch seine Unlöslichkeit sich der Reaction entzieht und diese somit nicht mehr zu beschränken im Stande ist.

Schliesslich sei auch hier bemerkt, dass sich der Methylalkohol einem Metallhydroxyd, beispielsweise dem Natriumhydroxyd, ähnlich verhält; wie da, lässt sich durch Natrium der Wasserstoff ersetzen, wobei aber das Product vom Wasser angegriffen wird, ganz wie das Methylat. Eigenthümlich ist in beiden Fällen die hemmende Wirkung, die von einer positiven an Sauerstoff gebundenen Gruppe auf den negativen Charakter dieses Atoms ausgeübt wird.

Ester vom Methylalkohol.

Im Allgemeinen lässt sich eine Säure bezeichnen durch das Symbol: $\overset{n}{(Z)}(OH)_n$, worin $\overset{n}{(Z)}$ ein n-basisches Säure-

radical darstellt; bei Zersetzung einer gewissen Zahl (p) Wasserstoffatome durch Methylgruppen erhält man das Gesammtsymbol der hier bezeichneten Körperklasse: $\overset{n}{(Z)}\,(OH)_{n-p}\,(OCH_3)_p$. Gewöhnlich theilt man sie in zwei Gruppen ein:

1. p < n. Also eine Reihe, welche n — 1 der obigen umfasst und deren Glieder sich als (*n* — *p*)-basische Säuren verhalten, somit Estersäuren genannt werden.

2. p = n. Also ein einziger Körper $\overset{n}{(Z)}\,(OCH_3)_n$, dem der saure Charakter abgeht, demnach Ester genannt wird.

Die mögliche Esterzahl ist somit von der Basicität der Säure abhängig; um wieder das einfachere in erste Linie zu stellen, wird diese Zahl der Eintheilung zu Grunde gelegt werden.

I. Erste Gruppe. n = 1. Esterderivate einbasischer Säuren. Da *p* mindestens gleich 1 sein muss, ist hier nur ein Fall möglich p = n, somit enthält diese Reihe nur neutrale Ester.

A. $H_3C.O.NO$ (Methylnitrit). Strecker. (A. C. XCI. 76).

Sp. — 12°. Bildet sich aus Säure und Alkohol, wenn erstere in der Flüssigkeit sich aus Kupfer und Salpetersäure bildet. Durch Kali wird der Körper in Nitrit und Methylalkohol zersetzt.

B. $H_3C.O.NO_2$ (Methylnitrat). Dumas, Péligot (l. c.)

Sp. 66°. S. 1,182 bei 22°. Bildet sich ebenfalls aus Säure und Alkohol, besonders wenn erstere sich (aus Salpeter und Schwefelsäure) in der Flüssigkeit erst bildet; oder durch wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure) unterstützt wird (Chapman Smith. Chem. Soc. J. (2) V. 576).

Die Zersetzung durch Kali führt den Körper wieder in Säure und Alkohol zurück; Natrium führt zu Nitritbildung.

II. Zweite Gruppe. n = 2. Esterderivate zweibasischer Säuren. Hierher gehören zwei Reihen:

p = 1: $\overset{\prime\prime}{(Z)}\,(OH)\,(OCH_3)$: Einbasische Estersäuren.

p = 2: $\overset{\prime\prime}{(Z)}\,(OCH_3)_2$: Ester.

A. Ester der Schwefelsäure. Wird der Schwefelsäure die unsymmetrische Constitution HOSOOOH beigelegt, so sind zwei Derivate ersterer Art möglich und zwar H_3COSOOOH und HOSOOOCH_3. Davon ist eins sicher bekannt:

Methylschwefelsäure. Dumas, Péligot (l. c.).

Ein fester Körper direct aus Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten, von Berthelot auch vermittelst Chlormethyl und saurem Silbersulfat (A. P. (3) LII. 97) dargestellt:



$$H_3C.Cl + AgSO_4H = H_3C.SO_4H + AgCl.$$

Wasser zersetzt es unter Bildung von Schwefelsäure und Methylalkohol.

Seinem Verhalten als einbasische Säure gemäss führt es zu einer Salzreihe, wovon hier nur das Wichtigste erwähnt werden soll:



$2(SO_2{}^{OK}_{OCH_3}) + H_2O$. Methylschwefelsaures Kalium. K. Monoklin a:b:c = 1,0505 : 1 : 1,5705 ac = 86° 51'5. (Schabus „Bestimmung der Krystallgestalten etc.").

$(H_3CO.SO_2.O)_2Ba + 2H_2O$. Methylschwefelsaures Barium. K. Monoklin a:b:c = 1:1,907:0,824 ac = 83° 30' (Schabus l. c.). Church erhielt ein isomeres Salz (P. M. (4) X. 40 (4) XI. 68), wovon die Existenz sich aus der unsymmetrischen Constitution der Schwefelsäure wenigstens als möglich betrachten lässt.

Schliesslich sei nur erwähnt, dass sämmtliche Methylschwefelsäuresalze der doppelten Zersetzung äusserst fähig sind, die allgemein durch folgende Formel bezeichnet wird:



$$(MOSO_2O)CH_3 + M(\acute{X}) = (\acute{X})CH_3 + M_2SO_4$$

So erhielten beispielsweise Dumas und Péligot aus dem Kaliumsalz und Fluorkalium Fluormethyl:



$$(KOSO_2O)CH_3 + KFl = FlCH_3 + K_2SO_4$$

Schwefelsaures Methyl. Dumas, Péligot (l. c.).

D. 4,565 (Rechnung 4,3596). Sp. 188° bei 0,761. S. 1,324 bei 22°. Bildungsweisen:

1. Aus Schwefelsäure und Methylalkohol.

2. Durch Erhitzung von einigen Methylsulfaten; der hierbei stattfindenden Reaction lässt sich obiges Schema für den doppelten Umtausch von Methylsulfaten zu Grunde legen, wenn darin für (X) die Gruppe $(H_3C.O.SO_2.O)$ gestellt wird:



$$(MOSO_2O)CH_3 + M(O.SO_2.O.CH_3) = (H_3COSO_2.O)CH_3 + M_2SO_4$$

3. Aus Sulfurylhydroxylchlorid und Methylalkohol:



$$HO.SO_2.Cl + 2HOCH_3 = H_3COSO_2OCH_3 + H_2O + HCl.$$

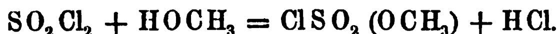
(Orlowsky. B. B. VIII. 332; Mazurowska. J. P. (2) XIII. 161).

Mit Wasser zersetzt sich der Schwefelsäureester in Alkohol und Säure. Ebenfalls des doppelten Umtausches fähig, führt dieselbe beispielsweise Chlornatrium zu Chlormethyl um (Dumas, Péligot. l. c.):



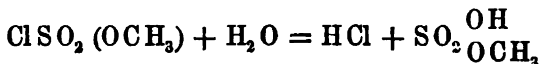
$$SO_2(OCH_3)_2 + 2ClNa = SO_2(ONa)_2 + 2ClCH_3$$

Chlorschwefelsäure Methylester $\left(SO_2{}^{OCH_3}_{Cl}\right)$. Behrend. J. P. (2) XV. 1. Sp. 80°. Bildet sich aus Sulfurylchlorid und Methylalkohol:



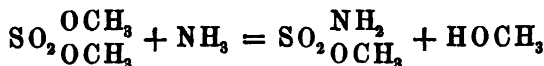
$$SO_2Cl_2 + HOCH_3 = ClSO_2(OCH_3) + HCl.$$

Von Wasser wird er sofort in Methylschwefelsäure umgewandelt:



$$ClSO_2(OCH_3) + H_2O = HCl + SO_2{}^{OH}_{OCH_3}$$

Sulfaminsäure Methylester. $\left(SO_2{}^{OCH_3}_{NH_2}\right)$. Dumas, Péligot. l. c. Bildet sich aus Schwefelsäure Methylester und Ammon:



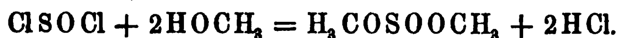
$$SO_2{}^{OCH_3}_{OCH_3} + NH_3 = SO_2{}^{NH_2}_{OCH_3} + HOCH_3$$

B. Ester der schwefligen Säure. Betrachtet man die schweflige Säure als HSOOOH, so gehörte hierher der

jedoch unbekannte Körper $HSOOOCH_3$. Nur sind die sich vom isomeren HOSOOH herleitenden Derivate studirt worden.

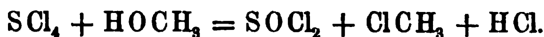
Schwefligsäure Methylester ($H_3COSOOCH_3$). Carius. A. C. CX. 209, CXI. 96. D. 3,655—3,703 (Rechnung 3,796). Sp. 121°,5 bei 0,7554. S. 1,0456 bei 16°,2.

Es bildet sich bei Einwirkung des Chlorids der schwefligen Säure auf Methylalkohol:



$$ClSOCl + 2HOCH_3 = H_3COSOOCH_3 + 2HCl.$$

Ebenfalls bei Einwirkung von Schwefeltetrachlorid, das sich dabei jedenfalls erst zu obiger Verbindung umwandelt:



$$SCl_4 + HOCH_3 = SOCl_2 + ClCH_3 + HCl.$$

Von Wasser, leichter von Alkalien wird der Körper in Alkohol und Säure zersetzt:



$$H_3COSOOCH_3 + H_2O = 2HOCH_3 + SO_2$$

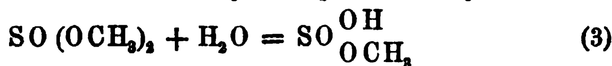
Methylschweflige Säure. Carius l. c. Aus obigem Ester durch die Hälfte der zur gänzlichen Zersetzung nöthigen Kalimenge erhalten, lässt sich die nähere Zusammensetzung nicht bestimmt deuten, da man hier sowohl mit $HOSOOCH_3$ als mit $H_3COSOOH$ zu thun haben kann. Ebenfalls wurde seine Bildung bei Einwirkung des Chlorids der schwefligen Säure oder von Schwefeltetrachlorid auf Methylalkohol beobachtet. Diese Thatsache liesse sich derartig deuten, dass anfangs gebildete Schwefligsäure-Ester durch das aus Salzsäure und Methylalkohol entstandene Wasser theilweise Zersetzung erfährt:



$$SOCl_2 + 2HOCH_3 = SO(OCH_3)_2 + 2HCl \quad (1)$$



$$HCl + HOCH_3 = H_2O + ClCH_3 \quad (2)$$



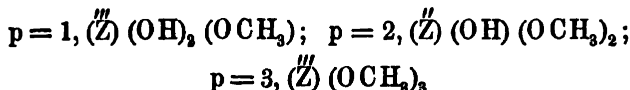
$$SO(OCH_3)_2 + H_2O = SO{OH \atop OCH_3} \quad (3)$$

Einige Salze dieser einbasischen Säure wurden dargestellt, aber nicht eingehend untersucht.

Schliesslich sei hier ein Körper erwähnt, dessen noch nicht bestimmt ermittelte Constitution sich am einfachsten als von der dritten Säure H_2SO_2 (H_2SO_4, H_2SO_3, H_2SO_2) und

zwar HOSOH hergeleitet betrachten liess. Wahrscheinlich erhielt Hobson (A. P. (3) LIV. 98) das davon herrührende Methylderivat: H_3COSOH als leicht zersetzbare einbasische Säure.

III. Dritte Gruppe: n = 3. Esterderivate von dreibasischen Säuren; hierzu gehören drei Reihen:

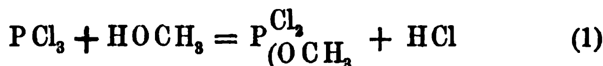


$$p = 1, (\overset{'''}{Z})(OH)_2(OCH_3);\quad p = 2, (\overset{''}{Z})(OH)(OCH_3)_2;$$
$$p = 3, (\overset{'''}{Z})(OCH_3)_3$$

Beide ersteren sind *ein*- und *zwei*basische Estersäuren, letztere entsprechen den neutralen Estern.

A. Ester der phosphorigen Säure: $P(OH)_3$.

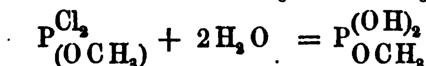
Monomethylphosphorige Säure. $\left(P^{(OCH_3)}_{(OH_2)}\right)$. Schiff. A. C. CIII. 164. Ebenso, wie bei der Bildung der methylschwefligen Säure von Carius, liesse sich die Reaction zwischen Phosphorchlorür und Methylalkohol in drei Phasen vor sich gehend denken:



$$PCl_3 + HOCH_3 = P^{Cl_2}_{(OCH_3} + HCl \qquad (1)$$



$$HCl + HOCH_3 = ClCH_3 + H_2O \qquad (2)$$



$$P^{Cl_2}_{(OCH_3)} + 2H_2O = P^{(OH)_2}_{OCH_3}$$

Der Körper verhält sich wie eine zweibasiche Säure.

B. Ester der Phosphorsäure: $OP(OH)_3$.

Monomethylphosphorsäure $\left(OP^{OCH_3}_{(OH_2)}\right)$ Schiff. A. C. CII. 334.

Bildet sich der vorigen Reaction gemäss aus Phosphoroxychlorid und Methylalkohol. Ebenfalls vermittelst Phosphorchlorid, wobei wohl zunächst Bildung von Oxychlorid stattfindet:



$$PCl_5 + HOCH_3 = OPCl_3 + HCl + ClCH_3$$

der Körper ist eine zweibasische Säure.

Dimethylphosphorsäure $\left(OP^{(OCH_3)_2}_{OH}\right)$ Schiff. l. c.

Bildet sich ganz wie obiger Körper und verhält sich als einbasische Säure.

Hierneben stellen sich einige noch wenig studirte Körper, die sich als Derivate der Sulfophosphorsäure betrachten lassen ($SP(OH)_3$); so erhielt Schiff. (l. c.) aus Phosphorsulfochlorid und Methylalkohol das Product $SP\begin{matrix}(OCH_3)\\(OH_2)\end{matrix}$, indess Kovalesky (C. P. CXIX. 303) beiläufig einen Körper $SP\begin{matrix}(OCH_3)_2\\OH\end{matrix}$ erwähnt.

C. Ester der arsenigen Säure: $As(OH)_3$.

Arsenigsaures Methyl: $As(OCH_3)_3$ Crafts. S. C. XIV. 99.

D. 6,006 (Rechnung 5,813) Sp. 128—129°. S. 1,428 bei 9°,6.

Bildet sich aus Chlor- oder Bromarsen und Methylalkohol, ebenfalls aus arsenigsaurem Silber und Jodmethyl.

Mit Bromwasserstoff findet wieder Rückbildung zu Bromarsen und Methylalkohol statt.

D. Ester der Arsensäure: $OAs(OH)_3$.

Arsensaures Methyl ($OAs(OCH_3)_3$ Crafts. l. c.

Sp. 128—130° bei 0,06, 213—215° bei 0,76 Mr. S. 1,5591 bei 14°,5.

Bildet sich aus arsensaurem Silber und Jodmethyl; wird von Wasser in Säure und Alkohol zerlegt.

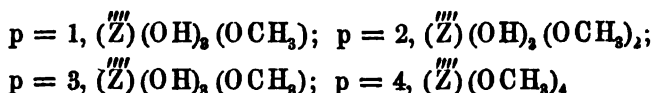
E. Ester der Borsäure: $B(OH)_3$.

Borsaures Methyl: $B(OCH_3)_3$ Ebelmen Bouquet. A. P. (3) XVII. 59. XVI. 137. Sp. 72°. S. 0,9951.

Bildet sich aus Chlorbor und Methylalkohol.

Hier sei noch bemerkt, dass auch vermittelst Borsäureanhydrid ein Körper, annähernd von der Zusammensetzung $B_4O_7(CH_3)_2$, vielleicht also: $(H_3CO)B\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}B-O-B\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}B(OCH_3)$ erhalten wurde, der somit zu den Estern der zweibasischen Säuren zu rechnen wäre.

IV. Vierte Gruppe: n = 4. Esterderivate von vierbasischen Säuren; hierher gehören vier Reihen:



Die ersteren sind drei-, zwei- und einbasische Säuren, letztere entsprechen den neutralen Estern.

A. Ester der Orthokieselsäure: $Si(OH)_4$.

Orthokieselsaures Methyl. ($Si(OCH_3)_4$) Friedel Crafts. A. P. (4) IX. 32. D. 5,38 (Rechnung 5,26). Sp. 121—122°. S. 1,0589.

Bildet sich aus Chlorsilicium und Methylalkohol; wird von Wasser in Säure und Alkohol zerlegt.

Monochlorhydrin $\left(Si{Cl \atop (OCH_3)_3}\right)$ Friedel Crafts. l. c.

D. 5,58 (Rechnung. 5,42). Sp. 114°,5—115°,5. S. 1,1954.

Bildet sich aus obiger Verbindung und Chlorsilicium:



Methylalkohol verwandelt es wieder in normalen Ester. Von Wasser wird es zersetzt.

Dichlorhydrin $\left(Si{Cl_2 \atop (OCH_3)_2}\right)$ Friedel Crafts. l. c.

D. 5,66 (Rechnung 5,57). Sp. 98—103°. S. 1,2595.

Bildet sich ganz wie obiger Körper aus Monochlorhydrin und verhält sich analog.

Trichlorhydrin $\left(Si{Cl_3 \atop OCH_3}\right)$ Friedel Crafts. l. c.

D. 5,66 (Rechnung 5,73). Sp. 82—86°. Bildet sich wie obiger Körper aus Dichlorhydrin; allmälig findet aber die so vor sich gehende Zersetzung der Gruppe *OCH_3* durch Chlor schwieriger statt.

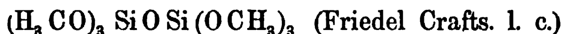
Neben diesen Kieselsäurederivaten stellt sich das von Weltzien entdeckte Ammoniumsalz der Methylpyrophosphorsäure: $\underbrace{OP{ONH_4 \atop OCH_3} \quad OP{ONH_4 \atop OCH_3}}_{O}$ (A. C. CXXXVI. 167)

erhalten durch gleichzeitige Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid und Ammon auf Methylalkohol:



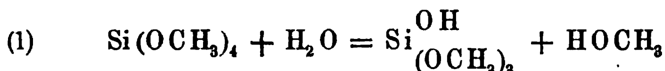
$$P_2O_5 + 2NH_3 + 2HOCH_3 = O\left(OP{}^{ONH_4}_{OCH_3}\right)_2$$

V. Schliesslich stellt sich in die Reihe der Ester von sechsbasischen Säuren das Hexamethyldisilicat:

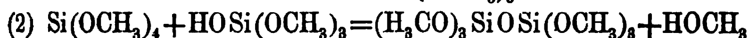


$(H_3CO)_3\,SiOSi(OCH_3)_3$ (Friedel Crafts. l. c.)

D. 9,19 (Rechnung 8,93). Sp. 201—202,°5. S. 1,1441. Bildet sich bei Einwirkung einer zur ganzen Zersetzung ungenügenden Wassermenge aus dem Orthokieselsäure-Ester. Am einfachsten liess sich diese Reaction als in zwei Stadien vor sich gehend deuten:



(1) $$Si(OCH_3)_4 + H_2O = Si{}^{OH}_{(OCH_3)_3} + HOCH_3$$



(2) $$Si(OCH_3)_4 + HOSi(OCH_3)_3 = (H_3CO)_3SiOSi(OCH_3)_3 + HOCH_3$$

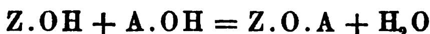
Allgemeine Betrachtungen über Ester.

1. Auffallend ist in erster Linie das Löslichkeitsverhalten von Estern, Estersäuren und Säuren dem Wasser gegenüber: Erstere sind im Allgemeinen darin kaum löslich, die beiden letzteren damit fast in jedem Verhältnisse mischbar. Wichtig ist diese Thatsache als specieller Fall des allgemeinen Satzes, dass die Löslichkeit von einer gewissen Uebereinstimmung der Constitution bedingt ist; wo noch Wasserreste, Hydroxylgruppen vorkommen, wo das Molekül also noch an bestimmten Stellen dem Wasser gleicht, lässt es sich damit auch mischen oder ist wenigstens darin sehr löslich. Im zweiten Theil wird hierauf eingegangen werden.

2. Eine zweite Bemerkung allgemeiner Art bezieht sich auf die Flüchtigkeit der Methyl-Ester, Säure und Estersäure gegenüber. Erstere sind immer leichter in Dampf überzuführen, als die betreffenden Säuren; letztere, sich zwischen beiden in die Mitte stellend, sind stets weniger leicht flüchtig, als die Ester; keiner der bis jetzt beschriebenen lässt sich unzersetzt in Dampf überführen.

3. Die Bildungsweisen der Ester lassen sich auf einzelne Reactionen zurückführen:

a. Einwirkung von Alkohol auf Säure:



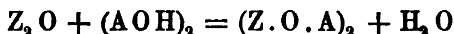
$$Z.OH + A.OH = Z.O.A + H_2O$$

b. Einwirkung von Alkohol auf Säurechlorid:



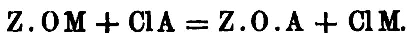
$$ZCl + A.OH = Z.O.A + HCl$$

c. Einwirkung von Alkohol auf Säureanhydrid:



$$Z_2O + (AOH)_2 = (Z.O.A)_2 + H_2O$$

d. Einwirkung von Salzen der Säure auf die Halogenverbindung des Alkoholradicals (oder auf Methylsulfat):

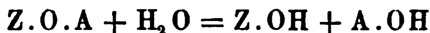


$$Z.OM + ClA = Z.O.A + ClM.$$

Die Bildungsweisen der Estersäuren lassen sich ebenfalls kurz zusammenfassen:

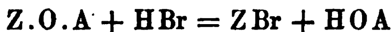
Obige zur Darstellung von Estern verwendbare Reactionen lassen sich zur Bildung von Estersäuren umgestalten, indem man bei *a*, *b* und *c* eine zur Bildung der neutralen Ester ungenügende Alkoholmenge anwendet, bei *d* statt des neutralen ein saures Salz benutzt.

4. Die Zersetzungsweisen der Ester lassen sich hauptsächlich auf diejenige durch Wasser zurückführen:



$$Z.O.A + H_2O = Z.OH + A.OH$$

In einem Falle (Arsenigsäure-Ester) war die Zersetzung durch Bromwasserstoff herbeigeführt:



$$Z.O.A + HBr = ZBr + HOA$$

dazu wäre auch die Zersetzung der kieselsauren Ester durch Siliciumchlorid zu rechnen.

5. Die Gesammtnatur der Bildungsweisen wird hierdurch bestimmt: *a* ist im Allgemeinen, *b* wenigstens in einem Falle durch die entgegengestellte Reaction beschränkt, und die Grenze (y) wird durch die früher aufgefundene Formel bedingt:

$$c_1 (p - y)(1 - y) = c_2 y (q + y)$$

Die Bildungsweise *b* ist im Allgemeinen eine unbeschränkte Reaction, die nur beim gänzlichen Verbrauch eines der einwirkenden Theile aufhört. Von besonderer Natur schliesslich ist *c*; das Anfangs gebildete Wasser wird Säureanhydrid in Hydrat überführen, wodurch erst eine unbeschränkte Reaction eintritt, bis auf Erschöpfung des Anhydrids, wo sie dann ganz den Charakter von *a* erhält.

6. Da sich obige Formel für den Fall *a* mit den Zahlen von Berthelot und Péan de St. Geiles vergleichen liess (A. P. (3) LXV. 385; LXVI. 5; LXVIII. 225) und sich bestätigt fand (B. B. X. 669), will ich hier auf deren Folgen etwas näher eingehen: Die Formel bezieht sich auf den allgemeinen Fall, dass zwei entgegengestellte doppelte Umtäusche neben einander stattfinden, beispielsweise:



$$A + B = C + D \quad \text{und} \quad C + D = A + B$$

1 und *p* beziehen sich auf die Anfangs zusammengebrachten Mengen von A und B; *q* auf diejenige von C; *y* bezeichnet die im Maximum gebildete Menge des Productes D. Sei im speciell hier gewählten Falle 1, *p*, *q*, *y*, resp. Säure-, Alkohol-, Wasser- und Estermenge. Die Beobachtung ergab nun, dass, wenn man Säure und Alkohol im Molekularverhältniss ohne Wasser zusammenbringt, die gebildete Estermenge (zwischen 0 und 100° wenigstens) immer $^2/_3$ ist, dass somit zwischen den Constanten c_1 und c_2 ein bestimmtes Verhältniss besteht, gegeben durch obige Gleichung für den Fall $p = 1$, $q = 0$, $y = {^2/_3}$, somit $c_1 = 4\,c_2$; der Einwirkungscoëfficient von Säure auf Alkohol ist also der vierfache von derjenigen des Wassers auf Ester. Die Gleichung wäre dadurch in:

$$(p - y)(1 - y) = 4y(q + y)$$

umgestaltet und *y* erhält für die meist verschiedenen Fälle den Werth:

$$y = {^1/_6}\,\{4(p+1) + q - \sqrt{16(p^2 - p + 1) + 8q(p+1) + q^2}\,\}$$

Die allgemeinen Ergebnisse hiervon sind folgende:

a. Hätte man statt Säure- und Alkoholmenge resp. 1 und

p umgekehrt *p* und 1 gewählt, so wäre der Werth von *y* ungeändert geblieben.

b. Hätte man statt *q* Wasser Anfangs *q* Ester zugesetzt, so wäre dennoch *y* ungeändert. Somit sind Anfangs zugesetzte Alkohol und Säure einerseits, Wasser und Ester anderseits für die Neubildung des Esters einander gleich zu stellen.

c. Schliesslich ein Wort über die Grenzwerthe:

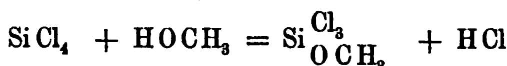
α. Ist $p = \infty$, so wird $y = 1$, d. i. bei unbegrenztem Alkohol- oder Säurezusatze wird die totale Säure- oder Alkoholmenge in Ester umgewandelt.

β. Ist $q = \infty$, so wird $y = 0$, d. i. bei unbegrenztem Wasser- oder Esterzusatze findet keine Neubildung von Ester statt.

Noch sei erwähnt, dass die Entführung eines der Körper, wodurch die entgegengesetzte Reaction bedingt ist, die Reactionsgrenze voranrücken lässt. So machen wasserentziehende Mittel, z. B. Salzsäure, die Esterbildung, Alkalien die Esterzersetzung zu einer unbeschränkten Reaction.

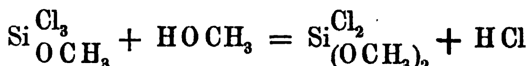
Sämmtliche Schlüsse sind sowohl Ergebnisse der Gleichung als der Beobachtung; sie liessen sich, insoweit sie nicht vom bestimmten Verhältniss der Constanten abhängig sind, auf den früheren Fall, Gleichgewicht zwischen Wasser, Kali, Methylalkohol und Kaliummethylat anwenden, ebenfalls auf denjenigen zwischen Bromarsen, Methylalkohol, arsensaures Methyl und Bromwasserstoff. Im letzteren Falle nur handelt es sich um mehrbasische Säuren und erhält da der Reactionsvorgang eine complicirtere Natur. Bei Schwefelsäure und Methylalkohol z. B. entsteht schliesslich nicht ein Gleichgewicht zwischen vier, sondern zwischen fünf Körpern, namentlich ausser den angeführten noch die intermediäre Methylschwefelsäure; nachher wird Gelegenheit geboten werden, einen derartigen Fall eingehend zu betrachten. An dieser Stelle soll nur noch hingewiesen werden auf das Gleichgewicht, das sich bei Einwirkung von Chlorsilicium auf Methylalkohol einstellt; da finden nebeneinander folgende Reactionen statt, die sich gegenseitig beschränken:

1. Bildung von Trichlorhydrin:



$$SiCl_4 + HOCH_3 = Si^{Cl_3}_{OCH_3} + HCl$$

2 a. Zersetzung von Trichlorhydrin und Bildung von Dichlorhydrin:



$$Si^{Cl_3}_{OCH_3} + HOCH_3 = Si^{Cl_2}_{(OCH_3)_2} + HCl$$

b. Zersetzung von Dichlorhydrin und Bildung von Trichlorhydrin:



$$Si^{Cl_2}_{(OCH_3)_2} + SiCl_4 = 2\,Si^{Cl_3}_{(OCH_3)}$$

3 a. Zersetzung von Dichlorhydrin und Bildung von Monochlorhydrin:



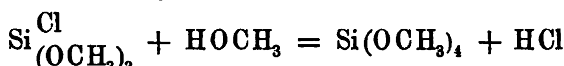
$$Si^{Cl_2}_{(OCH_3)_2} + HOCH_3 = Si^{Cl}_{(OCH_3)_3}$$

b. das Entgegengesetzte:



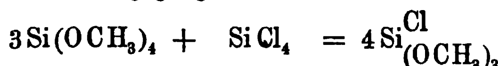
$$2\,Si^{Cl}_{(OCH_3)_3} + SiCl_4 = 3\,Si^{Cl_3}_{(OCH_3)_2}$$

4 a. Zersetzung von Monochlorhydrin und Bildung von kieselsaurem Methyl:



$$Si^{Cl}_{(OCH_3)_3} + HOCH_3 = Si(OCH_3)_4 + HCl$$

b. das Entgegengesetzte:



$$3\,Si(OCH_3)_4 + SiCl_4 = 4\,Si^{Cl}_{(OCH_3)_3}$$

Merkwürdig ist die Betrachtung einer derartigen Complication bei einfachen Reactionen; wichtig die Möglichkeit, aus dem Gesammmtvorgange auf denjenigen der Einzelreactionen zu schliessen, wie nachher dargethan werden soll.

Durch den Gesammtcharakter der Esterbildung lässt sich der Methylalkohol wieder an die Seite einer schwachen Base stellen, ist somit der positive Charakter der Methylgruppe wiederum ausgeprägt; Bildung der Salze aus Säure und Basis, Zersetzung der Salze durch Wasser bedingt auch da die Hauptnatur. Nur das ist der Unterschied, dass die Vorgänge, zwar ganz gleicher Art, beim Methylalkohol langsamer

stattfinden: im Verhältnisse der Einwirkungscoëfficienten besteht Aehnlichkeit, diese sind aber an und für sich bei Methylalkohol kleiner. Schliesslich sei noch bemerkt, dass die vierfache Grösse dieser Coëfficienten bei Alkohol und Säure, demjenigen von Wasser und Ester gegenüber, auf die stärker ausgeprägt basische Natur des Alkohols dem Wasser gegenüber hinweist.

2. Methyloxyd ($H_3C.O.CH_3$). Dumas, Péligot. l. c.

Physikalische Beschaffenheit. D: 1,617 — 1,637 (Rechnung 1,5916) Sp. — 21° (Berthelot. A. P. (3) XLIV. 348) — 23°,65 (Regnault „Relations etc.") Dampfspannung (F): l. F = 5,2032543 — 2,2577857 α^{t+20}, worin $l.\alpha = 1,9965861$ (Regnault. l. c.). Reibungscoëfficient: 0,000102 (Meyer. P. A. CXLIII. 14; CXLVIII. 526). In Wasser lösen sich bei 18° 37 Vol., mehr noch in Methylalkohol (Dumas, Péligot. l. c.). Zwischen den drei Körpern HOH, H_3COH und H_3COCH_3 bedingt die Uebereinstimmung in der Constitution wieder die Löslichkeit; 1 mischt sich mit 2 in allen Verhältnissen, löst auch 3, jedoch weniger stark als 2.

Chemisches Verhalten. Bildung des Methyloxydes. 1. Directe Einwirkung von zwei Alkoholmolekülen scheint unter Bildung von Methyloxyd nicht oder nur äusserst schwierig stattzufinden:

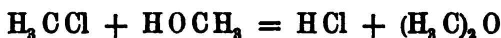


$$2(H_3C.OH) = H_2O + H_3COCH_3.$$

Berthelot erhielt sogar beim Erhitzen des Methylalkohols auf 250° keine nachweisbare Mengen des Oxyds (C. r. XXXIV. 799).

2. Dass wasserentziehende Mittel, wie Chlorcalcium (Berthelot. l. c.), Chlorzink und Chlorbor (Kuhlmann. A. C. XXXIII. 213) den Zweck erreichen lassen, beweist, dass obige Reaction durch die entgegengesetzte bei höherer Temperatur beschränkt ist.

3. Einwirkung von Chlor- (Berthelot. A. P. XXXVIII. 69) und Jodmethyl (Rossi, Kraut. A. C. CLXX. 273) auf Methylalkohol:



$$H_3CCl + HOCH_3 = HCl + (H_3C)_2O$$

jedenfalls gehört hierher die von Berthelot (l. c.) beobachtete

Methyloxydbildung beim Erhitzen von Methylalkohol mit Chlorammonium; gleichfalls die von Kuhlmann (l. c.) angeführte Bildung vermittelst Eisen-, Antimon- und Zinnchlorid; vielleicht auch das unter 2 Besprochene.

4. Ganz analog bildet sich Methyloxyd bei Einwirkung des Methylalkohols auf Methylester:

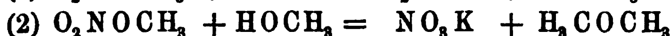


$$Z.OCH_3 + HOCH_3 = Z.OH + H_3COCH_3.$$

Dazu lässt sich zweifelsohne die Bildung vom Methyloxyd aus Schwefel- oder Borsäure und Methylalkohol zurückführen, wobei zunächst Ester oder Estersäuren entstehen, die sodann obige Zersetzung erfahren (Dumas, Péligot. l. c., Erlenmeyer. B. B. VII. 699, Tellier. A. P. (5) III. 502). Vielleicht gehört auch hierher die Bildung von Methyloxyd aus Methylnitrat vermittelst Kali (Berthelot. A. P. (3) LVIII. 447), zuerst entsteht hierbei Methylalkohol, der dann weiter Methyloxyd bildet:



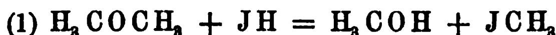
$$(1)\ O_2NOCH_3 + KOH = O_2NOK + HOCH_3$$



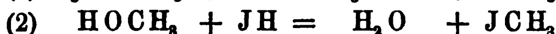
$$(2)\ O_2NOCH_3 + HOCH_3 = NO_3K + H_3COCH_3$$

Zersetzung des Methyloxyds.

1. Mit Jodwasserstoff zersetzt sich Methyloxyd zu Jodmethyl und Methylalkohol um, während letzterer sodann weiter in Jodmethyl übergeführt wird (Sylva. A. P. (5) IX. 429):

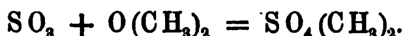


$$(1)\ H_3COCH_3 + JH = H_3COH + JCH_3$$



$$(2)\ HOCH_3 + JH = H_2O + JCH_3$$

2. Mit Schwefeltrioxyd findet Bildung von schwefelsaurem Methyl statt:



$$SO_3 + O(CH_3)_2 = SO_4(CH_3)_2.$$

Molekularverbindungen des Methyloxyds.

$(H_3C)_2O.SO_4H_2$. Schon Dumas und Péligot (l. c.) beobachteten, dass Methyloxyd in Schwefelsäure äusserst löslich ist und von Wasser wieder in Freiheit gesetzt wird; Erlenmeyer und Kriechheimer (B. B. VII. 699) betrachten diese Lösung als eine Verbindung von obiger Zusammensetzung.

$(H_3C)_2O.HCl$. Friedel. S. C. XXIII. 386, 529; XXIV.

160, 241. Einfaches Zusammenbringen von Salzsäure und Methyloxyd führt zu einer Verbindung, die bereits unterhalb -2^0 sich verflüssigt. Oberhalb dieser Temperatur zeigte das Gasgemisch durch Contraction stattfindende Molekularzahländerung. Die Bindung war jedoch nur theilweise und Friedel bestimmte in dieser Hinsicht Folgendes:

1. Temperatur. Bei wachsender Temperatur war die Contraction, somit die Bindung, geringer, ist jedoch noch bei 100^0 nicht gänzlich verschwunden, hat auch andererseits bei -2^0, wo schon ein Theil sich verflüssigt, nicht das Maximum erreicht.

2. Druck. Bei zunehmendem Druck ist die Contraction, somit die Bindung, etwas stärker.

3. Verhalten der gemischten Theile. Die gebundene Salzsäuremenge steigt bei wachsendem Zusatz von Methyloxyd, ebenfalls der gebundene Theil des letzteren bei wachsendem Zusatz des ersteren.

4. Bringt man gleiche Volumina, somit gleiche Molekülzahlen der beiden Körper zusammen, so steigt durch Salzsäurezusatz die Bindung in quantitativ gleicher Weise, wie bei gleich grossem Zusatz von Methyloxyd. Daraus zieht Friedel den Schluss, dass der entstandene Körper die Zusammensetzung $(H_3C)_2O.HCl$ hat.

Wichtig ist es auch hier, die Gesammtwirkung von einem bestimmten Gesichtspunkte aus zu betrachten. Zweifelsohne handelt es sich hier um eine Reaction, worin einfache Bindung durch Zersetzung des Products beschränkt ist, somit ganz dem Verhalten von Methylalkohol zu Wasser ähnlich ist. Die damals gefundene Formel:

$$c_1 (1-y)(p-ny) = c_2 y V$$

und

$$V = m_1 (1-y) + m_2 (p-ny) + m_3 y$$

lässt sich hier also wieder anwenden, nur in einfacherer Form. Da 1 und p die zusammengebrachten Molekülzahlen sind, n das Bindungsverhältniss, m_1, m_2 und m_3 den Raum vom Molekül Salzsäure, Methyloxyd und Product eingenommen, wird

hier: $n = 1$, $m_1 = m_2 = m_3$ unter sich gleich, nur vom Druck abhängig, somit

$$c_1 (1 - y)(p - y) = c_2 y V \quad \text{und} \quad V = m_1 (1 + p - y)$$

Die allgemeinen Ergebnisse dieser Formel sind in Verbindung mit Friedel's Beobachtungen folgende:

1. Die abnehmende Bindung bei steigender Temperatur rührt von Vergrösserung des Zersetzungscoëfficienten c_2 dem Bindungscoëfficienten c_1 gegenüber her.

2. Bei Druckzunahme nimmt V ab, steigt somit y, wie Friedel fand.

3. Nimmt man statt 1 Salzsäure und p Methyloxyd, 1 Methyloxyd und p Salzsäure, so bleibt y ungeändert, somit ist, wenn man von gleichen Molekülzahlen ausgeht, der Bildungszuwachs bei gleich grossem Salzsäure- und Methyloxydzusatz derselbe, wie ebenfalls die Versuche ergaben.

Eins nur sei hier bemerkt: In der Contraction hat man kein unbedingtes Maass für die Grösse der gebundenen Menge.

In zweiter Linie stellen sich die Derivate der allgemeinen Formel: $H_3CS(X')$.

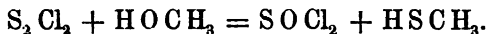
1. Methylmercaptan. $H_3C.SH$. Gregory. A. C. XV. 239. Sp. 21°.

Bildet sich aus Kaliumhydrosulfür und Chlormethyl oder methylschwefelsaurem Kalk:



$$H_3CCl + KSH = H_3CSH + KCl.$$

Carius (A. C. CX. 209) erhielt dieselbe Verbindung aus Chlorschwefel und Methylalkohol, vielleicht nach der Gleichung:



$$S_2Cl_2 + HOCH_3 = SOCl_2 + HSCH_3.$$

Eine ähnliche Umwandlung bewirkt auch wohl theilweise Schwefelphosphor (Kovalevsky A. C. CXIX. 303).

M e t a l l d e r i v a t e d e s M e r c a p t a n s. Grégory l. c.

Ganz dem Methylalkohol analog enthält Methylmercaptan ein Wasserstoffatom, das sich leicht durch Metalle ersetzen

lässt und zwar derartig, dass die gebildete Verbindung nicht von Wasser angegriffen wird, und somit die Einwirkung von Oxyd auf Mercaptan keine beschränkte Reaction ist. Quecksilberoxyd giebt einen derartigen Körper:



$$(H_3C.SH)_2 + HgO = (H_3C.S)_2Hg + H_2O$$

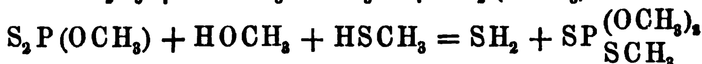
Esterderivate des Mercaptans. Hierzu wären einige Verbindungen zu rechnen, die von Methylestern nur durch Zersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel sich unterscheiden.

Disulfophosphorsäure Methylester. $SP{(OCH_3)_2 \atop SCH_3}$ Kovalevsky. A. C. CXIX. 303.

Bildet sich als Flüssigkeit bei Einwirkung von Schwefelphosphor auf Methylalkohol. Nimmt man hierbei vorhergehende Bildung von Methylmercaptan an, so lässt sich die Reaction einfach deuten:

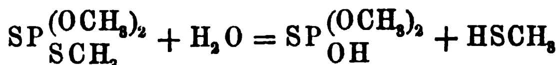


$$P_2S_5 + HOCH_3 = PS_3H + PS_2(OCH_3)$$

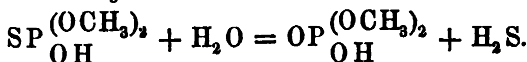


$$S_2P(OCH_3) + HOCH_3 + HSCH_3 = SH_2 + SP{(OCH_3)_2 \atop SCH_3}$$

Der Körper giebt mit Jodquecksilber eine krystallinische Verbindung. Durch Hitze zersetzt tritt ein Theil des Methyls als Mercaptan in Freiheit. Durch Wasser zerlegt bildet sich Anfangs wahrscheinlich Dimethylsulfophosphorsäure, sodann Dimethylphosphorsäure selbst:



$$SP{(OCH_3)_2 \atop SCH_3} + H_2O = SP{(OCH_3)_2 \atop OH} + HSCH_3$$



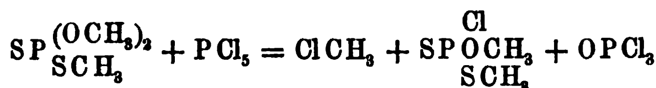
$$SP{(OCH_3)_2 \atop OH} + H_2O = OP{(OCH_3)_2 \atop OH} + H_2S.$$

Dimethyldisulfophosphorsäure. $SP\begin{matrix} OH \\ OCH_3 \\ SCH_3 \end{matrix}$ Kovalevsky. l. c.

Bildet sich in der nämlichen Reaction, wie obiger Körper; verhält sich als einbasische leicht zersetzbare Säure.

Sein Chlorid: $SP\begin{matrix} Cl \\ OCH_3 \\ SCH_3 \end{matrix}$ erhält man aus dem beschriebenen

Ester vermittelst Chlorphosphor, ganz der Einwirkung von Chlorsilicium auf Kieselsäure-Ester ähnlich:



$$SP{(OCH_3)_2 \atop SCH_3} + PCl_5 = ClCH_3 + SP{Cl \atop {OCH_3 \atop SCH_3}} + OPCl_3$$

Wasser verwandelt es in die Säure.

2. Schwefelmethyl. $H_3C.S.CH_3$. Regnault. A. P. (2). LXXI. 391.

D. 2,115 (Rechnung 2,145). Sp. 41°. S. g. bei 21°:0,845.

Bildet sich aus Schwefelkalium und Chlormethyl: $K_2S + 2ClCH_3 = S(CH_3)_2 + 2KCl$, scheint ebenfalls beim Erhitzen der Körper $SP{(OCH_3)_2 \atop OH}$ und $SP{(OCH_3)_2 \atop SCH_3}$ zu entstehen. (Schiff, Kovalevsky. l. c.)

Molekularverbindungen vom Schwefelmethyl.

$(H_3C)_2S.HgJ_2$. (Loir. C. r. LIV. 42; XLVI. 1280.)

Sm. 87°. Bildet sich bei directer Vereinigung beider Körper, also auch, wenn Schwefelmethyl aus Schwefelquecksilber und Jodmethyl dargestellt wird.

$(H_3C)_2S.HgCl_2$ (Loir. l. c.)

Sm. 180°. Bildet sich wie obige Verbindung; verwandelt sich durch Jodmethyl in Jodverbindung und Chlormethyl, ganz wie das Chlorquecksilber selbst, dem Gustavsonschen Satz gemäss.

Auch mit Jodsilber, Jodblei und Platinchlorid wurden ähnliche Körper erhalten. (Loir. C. r. XXXVI. 1095.)

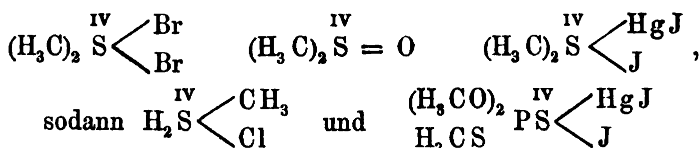
Gleichfalls mit Brom, Chlor, Jod- und Bromwasserstoffsäure. (Cahours. C. r. LX. 620, 1147.)

Sämmtliche Additionsproducte liessen sich als einfache Molekularverbindungen auffassen, also als Körper, worin sich zwei Moleküle unter Beibehalt ihrer inneren Zusammensetzung aneinander gelegt hätten. Schwierig wird dies jedoch für:

Dimethylsulfinoxyd. $(H_3C)_2SO$. (Cahours. l. c.)

Hier muss man bestimmt annehmen, dass sich ein Sauer-

stoffatom dem Schwefelmethyl angelegt hat; die Annahme einer Zusammensetzung: $H_3C . S . O . CH_3$ gemäss der einfachen Bildung durch Oxydation, lässt sich schwierig auf die Bildung aus dem Bromid $(H_3C)_2SBr_2$ vermittelst Silberoxyd und auf die leichte Reduction zu Schwefelmethyl beziehen. Einzig möglich ist dann nur, dass der Sauerstoff irgendwo im Schwefelmethyl zwei freie Valenzen gefunden hat, die dann wohl von Schwefel herrühren, da dieselbe Eigenschaft auch Schwefelwasserstoff (Körper $H_2S + H_3CCl$) und Disulfophosphorsäure Methylester (Körper $SP^{(OCH_3)_2}_{SCH_3} + HgJ_2$) zukommt. Die bis jetzt besprochenen Molekularverbindungen erhalten somit folgende Constitution:



$$(H_3C)_2\overset{IV}{S}\begin{matrix}\diagup Br\\ \diagdown Br\end{matrix} \qquad (H_3C)_2\overset{IV}{S} = O \qquad (H_3C)_2\overset{IV}{S}\begin{matrix}\diagup HgJ\\ \diagdown J\end{matrix},$$

$$\text{sodann } H_2\overset{IV}{S}\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}(H_3CO)_2\\ H_3CS\end{matrix}P\overset{IV}{S}\begin{matrix}\diagup HgJ\\ \diagdown J\end{matrix}$$

Diese Körperreihe wird die Sulfinreihe genannt; merkwürdig ist sie durch ihr chemisches Verhalten; so hat das oben angeführte Oxyd eine bestimmt basische Natur, verbindet sich mit Salpetersäure zu einem wahren Salze: $(H_3C)_2S^{OH}_{ONO_2}$, dem basischen Kalksalze $Ca^{OH}_{ONO_2}$ vergleichbar.

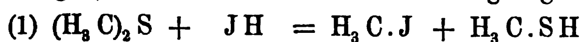
$(H_3C)_2SO_2$. Saytzeff (A. C. CXLIV. 148).*)

Sm. 109°. Bildet sich durch weitere Oxydation des besprochenen Oxyds, ist ebenfalls durch Wasserstoff in Schwefelmethyl rückführbar, wodurch seine Constitution wohl am einfachsten als $(H_3C)_2S\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}$ aufzufassen wäre.

*) Beiläufig sei hier bemerkt, dass ich öfters die Formel statt Namen benutzen werde; was Nomenclatur genannt wird und für deren systematische Begründung mehrere Versuche angestellt wurden, ist eine überflüssige Sache geworden, sobald die Constitution bekannt ist; dann ist die Formel der beste Name, eben deshalb werden derartige Versuche immer fehlschlagen.

T r i m e t y l s u l f i n j o d i d $(H_3C)_2\overset{IV}{S}{}^{CH_3}_{J}$. Cahours. C. r. LX. 620. 1147.

Durch directes Zusammenbringen von Schwefel- und Jodmethyl gebildet, entsteht es ebenfalls bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Schwefelmethyl und Methylmercaptan; höchst wichtig ist letztere Reaction durch die dabei nothwendig vor sich gehenden Zersetzungen, die sich am besten in Gleichungen geben lassen:



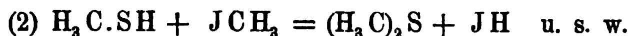
$$(1)\ (H_3C)_2S + JH = H_3C.J + H_3C.SH$$



$$(1)\ H_3C.SH + JH = H_3CJ + SH_2$$

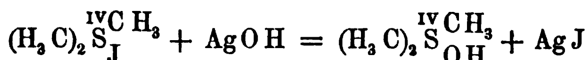


$$(2)\ (H_3C)_2S + H_3CJ = (H_3C)_2S^{CH_3}_{J}$$



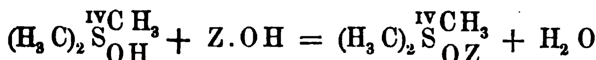
$$(2)\ H_3C.SH + JCH_3 = (H_3C)_2S + JH \quad \text{u. s. w.}$$

Das Bromid bildet sich ebenfalls durch directes Zusammenbringen und durch Bromwasserstoffsäure aus Schwefelmethyl (Cahours. l. c.). Bei Behandlung des Jodids mit Silberoxyd entsteht das Hydroxylderivat:



$$(H_3C)_2\overset{IV}{S}{}^{CH_3}_{J} + AgOH = (H_3C)_2\overset{IV}{S}{}^{CH_3}_{OH} + AgJ$$

das sich merkwürdiger Weise als eine starke Base verhält und sich wie Kali mit Säuren verbindet:



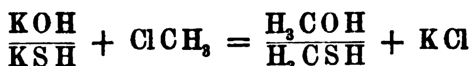
$$(H_3C)_2\overset{IV}{S}{}^{CH_3}_{OH} + Z.OH = (H_3C)_2\overset{IV}{S}{}^{CH_3}_{OZ} + H_2O$$

so mit Chlorwasserstoff die Chlorverbindung giebt, die wie Chlorkalium eine Doppelverbindung mit Platinchlorid eingeht. (Siehe über die Salze: Cahours. l. c. Dehn. A. C. Suppl. IV. 83.)

A l l g e m e i n e B e t r a c h t u n g d e r S c h w e f e l d e r i v a t e.

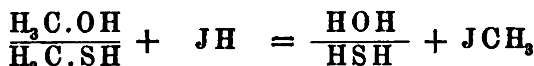
Wenn man zwischen Sauerstoff und Schwefelderivaten eine Parallele zieht, fallen sogleich die Eigenthümlichkeiten der letzteren ins Auge; nebeneinander stellen sich $H_3C.OH$ und $H_3C.SH$ einerseits, H_3COCH_3 und H_3CSCH_3 andererseits. Wo Methylalkohol Methan ist, worin OH (Hydroxyl) einen Wasserstoff ersetzt hat, ist Methylmercaptan ein nämliches Derivat durch Einführung von SH (Sulfhydryl) entstanden. Uebereinstimmung lässt sich somit erwarten, findet auch wirklich statt:

1. Bildung von beiden aus Chlormethyl:



$$\frac{KOH}{KSH} + ClCH_3 = \frac{H_3COH}{H_3CSH} + KCl$$

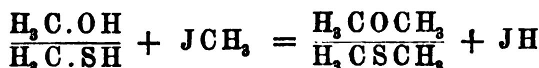
2. Umwandlung von beiden in Jodmethyl:



$$\frac{H_3C.OH}{H_3C.SH} + JH = \frac{HOH}{HSH} + JCH_3$$

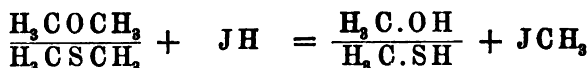
In ähnlicher Weise lassen sich Schwefelmethyl und Methyloxyd nebeneinander stellen.

1. Bildung von beiden aus Jodmethyl:



$$\frac{H_3C.OH}{H_3C.SH} + JCH_3 = \frac{H_3COCH_3}{H_3CSCH_3} + JH$$

2. Umwandlungen von beiden in Jodmethyl:



$$\frac{H_3COCH_3}{H_3CSCH_3} + JH = \frac{H_3C.OH}{H_3C.SH} + JCH_3$$

Merkwürdig ist bei weiterem Vergleich, dass zwei neue Sauerstoff- und Schwefelvalenzen in den Vordergrund treten; schon Methylalkohol zeigte anderen Körpern gegenüber eine Bindungsfähigkeit, die sich erst im Methyloxyd durch die Salzsäureverbindung scharf herausstellte als Folge einer Wirkung von zwei neuen Valenzen, die wahrscheinlich bei niederer Temperatur zu einer Körpergruppe geführt haben würde, welche beim Schwefel als Sulfingruppe, bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Zersetzung unterliegend, eine hervorragende Rolle spielt. Aeusserst wichtig für die Kenntniss des Schwefels, sogar für diejenige der Affinität im Allgemeinen, ist die Thatsache, dass die Natur der neuen Valenzen eine ganz andere ist, als diejenige der ursprünglichen; nicht nur, dass ihre Wirkung erst nachher zur Geltung kommt, sondern dass sie auch ganz anderer Art ist. In seinen zwei ersteren Valenzen ist der Schwefel bestimmt negativ, der Wasserstoff lässt sich im Schwefelwasserstoff leicht durch Metalle ersetzen, ganz anders die dritte und vierte Valenz, die sich hervorragend negativen Elementen oder Gruppen anlegen und somit in ihren Derivaten dem Schwefel eine basische Natur geben statt des gewöhnlich

zutreffenden sauren Charakters seiner Verbindungen. Auch beim Sauerstoff in Methylalkohol und Methyloxyd war dies schon ersichtlich; wo sonst genanntes Element als Bild des negativen Charakters gewählt wird, äussern sich seine dritte und vierte Valenz bestimmt positiv, wie sich aus Verbindung von Methylalkohol mit Chloriden von schwächeren Metallen, besonders mit Antimonchlorid ergiebt, sowie aus derjenigen von Methyloxyd mit starken Säuren. Nachher wird sich ergeben, dass diese Umwandlung der Affinitätsnatur bei Wirkung von neuen Valenzen öfters der Fall ist. Hier sei nur noch als nothwendige Folge davon erwähnt, dass es namentlich von der Gesammtformel $\overset{IV}{S}(A)_3B$ zwei Isomere geben muss, nachdem B sich den ersteren negativen oder den zweiten positiven Valenzen angelegt hat; wirklich wurde von Krüger eine derartige Isomerie beobachtet (J. P. (2) XIV. 210). Hierauf ist eingegangen, weil eine derartige Thatsache in letzterer Zeit öfters als für die Natur des erhaltenen Körpers als Molekularverbindung angeführt wurde, während sie aus der Annahme der Quadrivalenz, nur mit genauer Berücksichtigung der Valenznatur, ebenfalls herzuleiten ist. Wollte man obigen Betrachtungen ein einfaches Bild geben, so wäre vielleicht Fig. I dazu geeignet, worin die hervorragenden negativen Valenzen durch längere, die anderen durch kürzere Striche angegeben sind. Die obenbezeichnete Isomerie liesse sich dann durch die Figuren II und III darthun:

Fig. I.

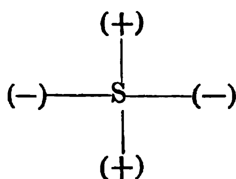


Fig. II.

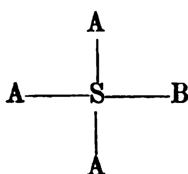
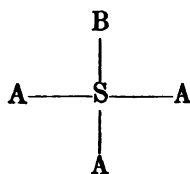
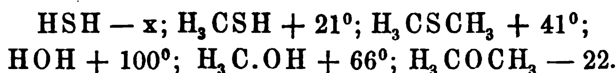


Fig. III.



Beim Vergleich der Siedepunkte ergiebt sich, dass derjenige vom Schwefelwasserstoff bei Einführung von Methyl-

gruppen allmälig wächst, derjenige des Wassers jedoch im nämlichen Falle niedriger wird:



$$HSH - x;\ H_3CSH + 21^0;\ H_3CSCH_3 + 41^0;$$
$$HOH + 100^0;\ H_3C.OH + 66^0;\ H_3COCH_3 - 22.$$

Der verhältnissmässig niedere Siedepunkt der Schwefelderivate, demjenigen des Sauerstoffes gegenüber, wenn man dazu auch die der Elemente vergleicht, führt ohne weiteres schon zu der Annahme, dass der Schwefel als solcher ein starkes Polymerisationsproduct von weit höherem Siedepunkt, als ein Körper S_2 ist.

Die Beschaffenheit des Methylmercaptans dem Methylalkohol in ihren Derivaten gegenüber äussert sich noch in zwei Richtungen, die sich unter einen Gesichtspunkt bringen lassen: Der Wasserstoff des Sulfhydryls lässt sich leichter durch Metalle, weniger leicht durch Säureradicale ersetzen; erstere bilden sich nur beim Mercaptan vermittelst Oxyde, letztere nur beim Alkohol vermittelst Säuren. Hierin tritt wieder die metallische Natur der Methylgruppe hervor, bekannt ist ja, dass sich auch im Kaliumsulfhydrat der Wasserstoff leichter durch Metalle ersetzen lässt, als im Kaliumhydroxyd.

Die schon erwähnte Beschaffenheit des Schwefels, sich selbst aneinander zu legen, führt hier zu einer Reihe, deren Analogie in der Sauerstoffgruppe fehlt:

3. Methyldisulfid. ($H_3C.S.S.CH_3$). Cahours. A. P. (3) XVIII. 257.

D. 3,287—3,31 (Rechnung 3,259). S. g. 116—118°. S. g. bei 18° 1,048.

A. $0{,}0010170488 + 0{,}0_{(6)}1576\,t + 0{,}0_{(8)}19\,t^2$ (Pierre. A. P. (3) XXXIII. 199).

Bildet sich aus zweifach Schwefelkalium und Methylchlorid.

$(H_3C)_2S_2O_2$ wurde von Luckaschewicz (Z. f. Ch. IV. 641) durch einfache Oxydation des obigen Körpers erhalten. Aehnlich bildete sich durch Chlor ein Product, vielleicht

$(H_3C)_2S_2Cl_2$ (Riche. C. r. XXXIX. 910); ob beide Körper Sulfinderivate, somit $\underset{\overset{\|}{O}}{H_3C.S} — \underset{\overset{\|}{O}}{S}.CH_3$ und $\underset{\overset{|}{Cl}}{H_3C.S} = \underset{\overset{|}{Cl}}{S}.CH_3$ sind, lässt sich nicht entscheiden; letzterer könnte etwa $H_3C.SCl$ sein; beim Erhitzen zersetzt er sich unter Bildung von Chlorschwefel.

4. **Methyltrisulfid** ($H_3C.S.S.S.CH_3$) Cahours. A. P. (3) XVIII. 258.

Sp. 200°. Wurde aus Chlormethyl und Kaliumpolysulfuret erhalten.

Hier schliesst sich die Körperreihe an, worin der Schwefel an Sauerstoff gebunden ist.

Methylsulfonsäure ($H_3C.SOOOH$) Kolbe. A. C. LIV. 174.

Krystallinischer Körper, von Colman aus Jodmethyl und Kaliumsulfit erhalten:



$H_3CJ + K_2SO_3 = H_3C.SO_3K + JK$ (A. C. CXLVIII. 101).

Von Muspratt durch Oxydation des Methyldisulfids dargestellt (A. C. LXV. 251) war es schon früher von Cahours daraus und aus Methyltrisulfid erhalten (l. c.), ohne jedoch eingehend studirt zu werden. Er verhält sich als starke Säure, deren Salze von Muspratt, Kolbe und Colman (l. c.) dargestellt wurden. Wichtig ist davon nur die Fähigkeit, saure Salze ($H_3C.SO_3K + H_3C.SO_3H$. Kolbe) und Doppelsalze ($H_3C.SO_3K + K_2SO_3$. Colman) zu bilden. Damit wäre einfach dargethan, dass der Säure als Flüssigkeit nicht die Formel $H_3C.SO_3H$, sondern wenigstens die doppelte Molekülgrösse zukommt; möglicherweise wäre hier, die Natur des Schwefels kennend, an Derivate einer Säure $\begin{matrix} H\overset{IV}{S}OOOH \\ \| \\ HSOOOH \end{matrix}$ zu denken.

Wichtig ist noch die Reduction zu Mercaptan, welche Berthelot durch Erhitzung des Kaliumsalzes bewirkte (A. P. (4) XIX. 431).

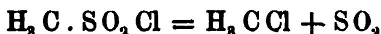
Methylsulfonchlorid. $H_3C.SO_2Cl$. Carius. A. C. CXIV. 140.

Sp. 150—153°. Bildet sich aus obiger Säure und Fünffach Chlorphosphor:



$$H_3C.SO_3H + PCl_5 = H_3C.SO_2Cl + OPCl_3 + HCl$$

während es sich durch Wasser wieder in die ursprüngliche Säure umwandelt. Hitze führt es in Chlormethyl über:



$$H_3C.SO_2Cl = H_3CCl + SO_2$$

dasselbe findet bei weiterer Einwirkung von Chlorphosphor statt: $H_3C.SO_2Cl + PCl_5 = H_3CCl + SOCl_2 + OPCl_3$.

Betrachtung der von Schwefelsauerstoffsäuren hergeleiteten Methylkörper.

Die möglichen Säuren, welche zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure liegen, und nur im Sauerstoffgehalt sich unterscheiden, sind:

1. H_2SO_4 2. H_2SO_3 3. H_2SO_2 4. H_2SO und 5. H_2S.

Wählt man sich die einfachste Constitutionsgrundlage, nämlich Annahme von Schwefel- und Sauerstoff als zwei-, von Wasserstoff als einwerthig, so sind die möglichen Constitutionsformeln:

1. HSOOOOH, HOSOOOH, HOOSOOH; 2. HSOOOH, HOSOOH; 3. HSOOH, HOSOH; 4. HSOH; 5. HSH.

Zersetzt man darin ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Methyl, so erhält man eine Reihe von Derivaten, wovon der rohen Formel nach folgende Glieder bekannt sind:

$H_3C(SO_4H)$ angeblich in zwei Isomeren und $(H_3C)_2(SO_4)$; $H_3C(SO_3H)$ in zwei Isomeren und $(H_3C)_2(SO_3)$; $H_3C(SO_2H)$ und $(H_3C)_2(SO_2)$; $(H_3C)_2SO$; $H_3C(SH)$ und H_3CSCH_3.

Ueber die Constitution der beiden letzteren kann wohl kein Zweifel obwalten. Zu den anderen gehören fünf Säuren, wovon sich eine durch die schwierige Zersetzbarkeit (z. B.

Wasser gegenüber) ausprägt. Während diese bei der Zersetzung, und kräftige Agentien sind dazu nöthig, die Methylgruppe an Schwefel gebunden absteht, verlieren die übrigen sie immer an Sauerstoff gebunden. Diese eine Säure, die Methylsulfonsäure muss die Methylgruppe an Schwefel gebunden enthalten, somit ihr obiger Annahme gemäss die Formel $H_3C.SOOOH$ zukommen. Dadurch wird das Kaliumsulfit, woraus diese Säure entstand K.SOOOK; die Schwefelsäure, auch (wie nachher angegeben werden wird) der Sulfonsäurebildung fähig, HOSOOOH, und damit ist dann die Constitution sämmtlicher fünf Methylsulfoxydsäuren festgestellt, wie sie früher angegeben wurde. Nur die wenig untersuchte Hobson'sche Säure, wovon nur leichte Zersetzbarkeit ohne den bestimmten Vorgang dabei angegeben ist, möchte zur näheren Structurbegründung mit dem Reductionsproduct von $H_3C.SO_2Cl$ verglichen werden.

Unter obigen Estern kommen einzelne vor, deren beide Methylgruppen immer am Schwefel gebunden hervortreten, wobei also mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch diese Gruppen in der Verbindung selbst dem Schwefel anhaften; dazu sind $(H_3C)_2SO$ und $(H_3C)_2SO_2$ zu rechnen. Wichtig wäre es, letzteren mit dem aus Hobson's Salzen erhaltbaren Ester zu vergleichen, um so die besondere, von der Tetravalenz des Schwefels herrührende Isomerie zwischen $(H_3C)_2S\langle{}^{O}_{O}$ und $H_3C.OSO.CH_3$ zu begründen.

In dritter Linie stellen sich die Derivate der Gesammtformel: $H_3C.Se(X')$.

1. Methylselenid ($(H_3C)_2Se$). Jackson. B. B. VIII. 109.

Sp. 58°,2. Bildet sich aus Selenphosphor, Natron und Methylschwefelsaurem Kali, wobei zweifelsohne Anfangs Bildung von Selennatrium vor sich geht, das sich dann mit letzterem Salze doppelt umtauscht.

Ganz wie Schwefel zeigt das Selen hier noch zwei

Valenzen ähnlicher Art. Von Salpetersäure oxydirt giebt es damit ein Salz: $(H_3C)_2Se\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{ONO_2}$, das sich durch die betreffenden Säuren in: $(H_3C)_2SeCl_2$ und $(H_3C)_2SeBr_2$, durch Jodkalium in die Jodverbindung überführen lässt u. s. w. Noch sei hier erwähnt, dass sich das Selenmethyl mit Platinchlorid zu binden vermag: $(H_3C)_2Se.PtCl_4$.

2. Methyldiselenid $((H_3C)_2Se_2)$. Wöhler, Dean. A. C. XCVII. 1. Aus Selenkalium und Methylschwefelsaurem Baryt erhalten, früher als Methylselenid betrachtet, wurde von Rathke (A. C. CLII. 208) und Jackson (l. c.) dargethan, dass es obiger Formel angehört.

Methylselenige Säure $(H_3C.SeO_3H)$. Wöhler, Dean. l. c. Sm. 122°. Aus obigem Körper durch Oxydation erhalten, wird es wieder von schwefliger Säure reducirt, vielleicht unter Bildung von $H_3C.SeH$. Es verhält sich als starke Säure, deren Salze dargestellt wurden; wichtig ist nur die Existenz einer salzsauren Verbindung $H_3C.SeO_3H.HCl$ (Wöhler, Dean l. c. Rathke. A. C. CLII. 181), vielleicht wäre sie der Salzsäureverbindung des Methyloxyds an die Seite zu stellen, also: $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}\!>\!O\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl}$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{HOOO}\!>\!Se\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl}$ Sm. 88—90°. In ihrem Verhalten hat sie den Charakter der Einzelverbindungen, wird z. B. reducirt wie $H_3C.SeO_3H + HCl$, giebt mit Alkalien ebenfalls zwei Salze. Auch Bromwasserstoff legt sich direct der Säure an, während durch Jodwasserstoff oder Jodkalium aus dem Chlorkörper die Jodverbindung erhalten wird.

Schliesslich glaubt Cahours aus Wöhler's Körper mit Jodmethyl Analoga der Sulfinkörper erhalten zu haben.

In vierter Linie stellen sich die Körper der Gesammtformel: $H_3C.Te(\acute{X})$.

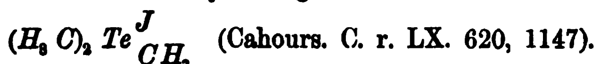
Tellurmethyl $(Te(CH_3)_2)$. Wöhler, Dean. A. C. XCIII. 233. Sp. 82°. Bildet sich aus Tellurkalium und Methyl-

schwefelsaurem Baryt. Das Verhalten wird gänzlich durch die zwei hervortretenden neuen Valenzen beherrscht. Schon durch Sauerstoff, leichter von Salpetersäure, wird es in Oxyd übergeführt, das sich als starke Basis verhält, sogar Ammonsalze zersetzt. Mit Säuren giebt es zwei Salzreihen von der Gesammtformel: $(H_3C)_2Te\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OZ}$ und $(H_3C)_2Te\genfrac{}{}{0pt}{}{OZ}{OZ}$; daneben als dritte eine Gruppe, die als Anhydrid der ersteren betrachtet werden kann, somit: $(H_3C_2)Te\left\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OZ\ ZO}\right\rangle Te(CH_3)_2$.

Kurz sei hiervon angeführt: Chlor-, Brom- und Jodverbindung; letztere $(H_3C)_2TeJ_2$ dimorph: Anfangs rhombisch (Haidinger. W. B. XV. 3), nachher monoklin: a : b : c = 1 : 1,083 : 0,6252, ab = 79⁰,7. Keferstein. P. A. XCIX. 275. Mit Ammon geben beide erstere Körper die Zusammensetzung: $(H_3C)_2Te\left\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl\ Cl}\right\rangle Te(CH_3)_2$. (Wöhler, Dean. l. c. Heeren. Chem. Centr. 1861. 916.)

Wichtig ist die Verschiedenheit der beiden supplementairen Valenzen von Schwefel, Selen und Tellur; wo die Oxyde der Methylverbindungen zwar als Anhydride von zweisäurigen Basen zu betrachten sind, ist die vorzügliche Bildung von basischen Salzen wohl als Folge davon zu betrachten. Beim Tellurmethyl ist dies besonders ausgeprägt: während das Oxyd Ammonsalze unter Bildung basischer Tellurderivate zersetzt, wird die Chlor- und Bromverbindung von Ammon zersetzt, gerade bis zur nämlichen Grenze; die eine Valenz ist somit von stärker ausgeprägt basischer Natur als die andere, und Ammon stehe zwischen den Beiden. Hieran schliesst sich die besondere Fähigkeit der genannten Körper, nicht nur negative zweiwerthige Gruppen zu binden, sondern besonders leicht ein Molekül, das aus zwei Gruppen von entgegengesetzt chemischem Charakter zusammengestellt ist, z. B. Salzsäure, Jodmethyl, Chlormetalle u. s. w.; ganz ähnlich ist die Natur der supplementairen Sauerstoffvalenzen.

Eigenthümlich ist die Zersetzung des Tellurmethyls in der Hitze: $(H_3C)_2TeO = O(CH_3)_2 + Te$ (Heeren), wodurch die Zunahme der Sauerstoffneigung vom Kohlenstoff bei starker Hitze, d. i. die Zunahme seines positiven Charakters ersichtlich wird. Von schwefliger Säure wird das Oxyd wieder in Tellurmethyl übergeführt.



$(H_3C)_2 Te{}^{J}_{CH_3}$ (Cahours. C. r. LX. 620, 1147).

Dem Trimethylsulfinjodid ähnlich bildet es sich aus Tellurmethyl und Jodmethyl, giebt mit Silberoxyd eine Base, wovon einige Salze untersucht sind, und deren Chlorverbindung ganz wie Chlorkalium sich mit Platinchlorid verbindet: $(H_3C)_2TeCl_2.PtCl_4$.

Schliesslich sind hier die Metallverbindungen des Methyls zu erwähnen:

1. Gruppe $H_3C.Zn(\acute{X})$.

$H_3C.ZnJ$. Frankland. A. C. LXXI. 213.

Krystallinischer Körper, der sich aus Zink und Jodmethyl bildet, vielleicht auch eine Verbindung von Zinkjodid und Zinkmethyl ist. Von Wasser wird er unter Methanbildung zersetzt: $H_3CZnJ + H_2O = CH_4 + HOZnJ$. Mit Jod bildet es Jodmethyl: $H_3CZnJ + J_2 = H_3CJ + ZnJ_2$.

Zinkmethyl $(Zn(CH_3)_2)$. Frankland. l. c.

D. 3,291 (Rechnung 3,299). Sp. 50—60°. (Wanklyn. Chem. Soc. J. (1) XIII. 124). 46°. (Frankland, Duppa. Chem. Soc. J. (2) II. 29). S. g. bei 10°,5 : 1,386.

Es bildet sich beim Erhitzen vom obigen Körper:



$$(JZnCH_3)_2 = ZnJ_2 + Zn(CH_3)_2.$$

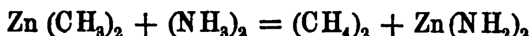
Ebenfalls direct aus Zink und Jodmethyl (Frankland. l. c. Butlerow. Z. f. Ch. 1863. 497), Kupfer und Quecksilber bevorzugen durch Bildung eines Elementes diese Einwirkung. (Frankland. P. T. 1852. 417; Ladenburg. B. B. VI. 1029.)

Von Wasser wird es zersetzt:



$$Zn(CH_3)_2 + (H_2O)_2 = (CH_4)_2 + Zn(OH)_2$$

ähnlich ist die Einwirkung von Ammon:



$$Zn(CH_3)_2 + (NH_3)_2 = (CH_4)_2 + Zn(NH_2)_2$$

Jod und Chlor entziehen nach einander beide Methylgruppen in Form von Jod- und Chlormethyl (Frankland. l. c.). Schweflige Säure bildet ein Additionsproduct, das sich als Zinksalz einer Säure: $H_3C.OSOH$ betrachten lässt:



$$(H_3C)_2Zn + (SO_2)_2 = (H_3COSO)_2Zn \text{ (Hobson l. c.).}$$

$H_3C.ZnOCH_3$. Frankland. l. c.

Bildet sich bei mässiger Oxydation des Zinkmethyls. Butlerow fand (S. C. 1864. 116), dass es sich folgender Gleichung gemäss mit Wasser zersetzt:



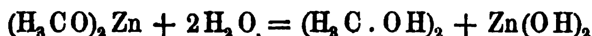
$$H_3C.ZnOCH_3 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + CH_4 + H_3C.OH.$$

Ganz damit in Uebereinstimmung bildet es sich aus Methylalkohol und Zinkmethyl:



$$(H_3C)_2Zn + H_3C.OH = CH_4 + H_3CZnOCH_3.$$

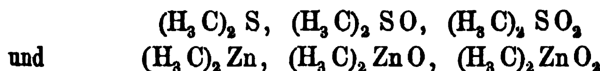
Bei weiterer Oxydation bildet sich $Zn(OCH_3)_2$ (Butlerow. l. c.), Zinkmethylat, das sich auch als solches verhält, von Wasser in folgender Weise zersetzt wird:



$$(H_3CO)_2Zn + 2H_2O = (H_3C.OH)_2 + Zn(OH)_2$$

und sich durch Methylalkohol aus obigem Product bilden lässt.

Ein merkwürdiges Beispiel bietet sich hier von Constitutionsbestimmung: Das ganz wie Zinkmethyl gebaute Schwefelmethyl ist wie die erste Verbindung fähig nach einander zwei Sauerstoffatome aufzunehmen, wodurch eine scheinbar parallele Körperreihe entsteht:



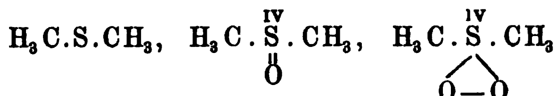
$$(H_3C)_2S, \quad (H_3C)_2SO, \quad (H_3C)_2SO_2$$

und

$$(H_3C)_2Zn, \quad (H_3C)_2ZnO, \quad (H_3C)_2ZnO_2$$

In ersterer Reihe jedoch lässt sich der Sauerstoff entziehen und das Methyl kommt an Schwefel gebunden zu Tage; in der zweiten gerade umgekehrt, lässt sich das Zink herausnehmen und das Methyl tritt an Sauerstoff gebunden in Freiheit. Somit sind beide Oxydationsvorgänge

verschieden, und ganz klar tritt der Unterschied hervor bei folgender Constitutionsannahme:



und $H_3C.Zn.CH_3$, $H_3C.ZnOCH_3$, $H_3COZnOCH_3$.

Molekularverbindungen des Zinkmethyls.

Die oben angeführte Verbindung $H_3C.ZnJ$. und ihr Chloranalogon wären als Molekularverbindungen aufzufassen; sie lassen sich wirklich auch durch directe Vereinigung von Zinkmethyl und Jodzink erhalten (Wanklyn. Chem. Soc. J. (1) XIII. 124). Bestimmt gilt dies jedoch vom Körper: $\{(H_3C)_2O\}_4(H_3C)_2Zn$, der aus Methyloxyd und Zinkmethyl gebildet, sogar in Dampfform existenzfähig ist (Frankland. A. C. CXI. 44).

2. Gruppe. $H_3C.Hg(\overset{\prime}{X})$.

$H_3C.Hg.J$. Frankland. P. T. 1852. 417.

Sm. 143°. Bildet sich im Sonnenlicht aus Jodmethyl und Quecksilber. Auch die ähnliche Brom- und Chlorverbindung wurde erhalten (Buckton. Chem. Gaz. 1858. 117; Strecker. A. C. XCII. 57).

$H_3C.Hg.OH$. Frankland. l. c.

Durch Alkalien aus obigem Körper erhaltene Verbindung, die sich als Base verhält. Die Salze wurden von Buckton und Strecker l. c. untersucht.

$H_3C.Hg.CH_3$. (Quecksilbermethyl). Buckton. l. c.

D. 8,29 (Rechnung 7,95). Sp. 93—96°. S. g. 3,069.

Es bildet sich:

1. Aus obiger Jodverbindung mit Zinkmethyl oder Alkalien.
2. Aus Natriumamalgam und Jodmethyl. (Frankland. Duppa. Chem. Soc. J. (2) I. 415.)
3. Aus Chlorquecksilber und Zinkmethyl.

Durch Jod und Brom, Salzsäure und Schwefelsäure wird

eine der Methylgruppen unter Bildung von Salzen der obigen Hydroxylverbindung: $H_3C.Hg.OH$ herausgenommen. Wasserstoff in st. n. scheint beide als Methan zu entführen, was darauf hinweist, dass die Zwischenstufe $H_3C.Hg.H$ nicht existenzfähig ist und sofort in Methan und Quecksilber zerfällt.

Durch Zink und Natrium wird das Quecksilber ersetzt (Frankland, Duppa. Chem. Soc. J. (2) II. 29).

Als Molekularverbindungen wären vielleicht wieder einige der beschriebenen Körper, z. B. $H_3 C.Hg.J$ aufzufassen; in dieser Richtung erhielt nur Buckton (l. c.) Bestimmtes und zwar eine Verbindung von Quecksilbermethyl und Zinnchlorid.

Allgemeines. Der Gesammtcharakter dieser Metallderivate prägt wieder die Methylgruppe als eine bestimmt positive aus, deren Verbindungen mit anderen Elementen desto labiler sind, nachdem in letzteren die Metallnatur stärker hervortritt. Zink stellt sich in dieser Hinsicht dem Quecksilber voran; somit ergreift Zinkmethyl jede Gelegenheit entweder zur gänzlichen Trennung (Einwirkung von Wasser und Ammon) oder zur Entfernung der beiden positiven Theile (Sauerstoff und schweflige Säure); zur Einführung der Methylgruppe ist kein Körper fähiger. Das Quecksilber, dessen Metallnatur weniger stark ausgeprägt ist, verhält sich anders; während das Zinkmethyl, seiner grossen Zersetzungsneigung gemäss, fast sofort in jeder Reaction beide Methylgruppen verliert, bietet das Quecksilbermethyl eine Zwischenstufe, die sogar ganz bestimmt in den Vordergrund tritt; darin an eine einzige Methylgruppe gebunden, zeigt sich das Quecksilber so zu sagen einerseits nackt mit Beibehalt seiner metallischen Natur, wodurch das Ganze sich als einatomiges Metall verhält.

In dieser Hinsicht ist noch Einiges von Wichtigkeit: während negative Elemente, Chlor, Brom und Jod bei Zersetzung vom Wasserstoff im Methan bei abnehmend negativer Natur auch die Fähigkeit zu dieser Reaction verlieren, verhalten sich die Metalle Jodmethyl gegenüber fast ähnlich: alle sind im Stande das Jod zu ersetzen. Leicht wird dies verständlich, wenn man berücksichtigt, dass in letzterer Reaction das Metall sich einer-

seits der positiven Methylgruppe, anderseits dem negativen Jod anlegt; bei stark ausgeprägtem Metallcharakter ginge somit wohl letztere Reaction leichter vor sich, doch erstere wird erschwert, somit bleibt das Ganze fast unbeeinflusst.

Noch allgemeiner möchte ich dieses so ausdrücken: Hat man eine Verbindung von zwei Elementen oder Gruppen gleicher Natur, somit beide positiv $(\underset{+}{A}.\underset{+}{B})$ oder negativ $(\underset{-}{A}.\underset{-}{B})$, so wird der Angriff eines andern Elementes (C_2) heftiger sein, nachdem dessen Charakter stärker ausgeprägt negativ $(\underset{-}{C_2})$ oder positiv $(\underset{+}{C_2})$ ist. Hat man jedoch eine Verbindung von zwei Elementen oder Gruppen entgegengesetzter Natur $(\underset{-}{A}.\underset{+}{B})$, so wird der Angriff eines andern Elements nicht so bestimmt durch dessen chemischen Charakter bedingt sein.

Schliesslich ist noch der niedere Siedepunkt des Zinkmethyls, z. B. dem Methyloxyd gegenüber wichtig, und lässt sich nur mit demjenigen weit grösseren, der zwischen Zink und Sauerstoff besteht, in Einklang bringen durch die Annahme, dass ersteres nicht etwa Zn_2, sondern einer viel stärkeren Polymerisation zu Grunde liegt. Bei dieser Annahme erklärt sich dann aber zugleich, dass die Metallnatur im Zink des Zinkmethyls weit stärker ausgeprägt ist, als im Metall selbst; im ersteren Fall zersetzt es Wasser, wie Kalium, im letzteren hat es durch innere Bindung seine heftige Aeusserung theilweise eingebüsst.

Hier seien noch einige Metallderivate angeführt:

3. $H_3C.Mg.J$. Cahours. A. P. (3) LVIII. 5.

Hiervon ist nur bekannt, dass bei Einwirkung von Magnesium auf Jodmethyl ein Körper gebildet wird, der obige Elemente enthält, und mit Wasser zu Methanbildung führt.

4. $Al(CH_3)_3.AlJ_3$. Cahours. l. c.

Bildet sich aus Aluminium und Jodmethyl als Flüssigkeit, die von Wasser unter Methanbildung zersetzt wird.

5. $Al(CH_3)_3$ oder $Al_2(CH_3)_6$. Odling. Buckton. P. R. XIV. 19.

D. 2,8 bei 220—240°; 3,9—4,1 bei 160—162°; 4,3—4,4 über 130° (Rechnung für $Al(CH_3)_3$ 2,5); also ist es bei niederer Temperatur $Al_2(CH_3)_6$, zersetzt sich aber allmählich in $Al(CH_3)_3$. Sp. 130°. Sm. 0°. Bildet sich aus Aluminium und Quecksilbermethyl.

6. $W(CH_3)_4J_2$. Riche. A. P. (3) L. 5.

Sm. 110° (Cahours. A. P. (3) LXII. 290), bildet sich aus Jodmethyl und Wolfram; giebt mit Chlorquecksilber die Chlorverbindung, mit Silberoxyd das Oxyd: $OW(CH_3)_4$, das sich als schwache Base verhält und wovon einige Salze dargestellt wurden.

C. In einer dritten Abtheilung der Derivate $H_3C.R$ sind diejenigen zusammengefasst, worin R ein dreiatomiges Element an den Kohlenstoff gebunden enthält. In erster Linie stellt sich der Stickstoff, somit die Reihe: $H_3C.N(\overset{''}{X})$.

A. Methylamin ($H_3C.NH_2$). Rochleder. A. C. LXXIII. 56. Wurtz. C. r. XXVIII. 223.

D. 1,08 (Rechnung 1,0731). (Jzarn. A. P. (3) XXX. 443.) Sp. 0°. Bei 12°,5 lösen sich 1153,9, bei 25° 959 Vol. in Wasser.

Es bildet sich:

1. Aus Jod- oder Brommethyl und Ammon: $NH_3 + JCH_3 = H_2N.CH_3 + JH$ (Hofmann. P. T. 1850. 93).

Hierauf lässt sich jedenfalls die von Berthelot aufgefundene Bildungsweise zurückführen, die beim Erhitzen von Alkohol mit Chlor- oder Jodammonium Methylamin erzielt; zunächst findet hier Dissociation des Ammonsalzes statt, sodann aus der dabei freiwerdenden Säure Jodmethyl; es fand sich dadurch in dem nämlichen Reactionsproduct auch Methyloxyd vor. Hofmann erhielt sogar bei Anwendung von Jodphosphonium in der ersten Einwirkungsphase das Jodmethyl (B. B. IV. 205); anderseits zeigte Weltzien, dass Ammoniak und Methylalkohol selbst bei Anwesenheit von Phosphorsäureanhydrid der Aminbildung unfähig sind. (A. C. CXXXVI. 167.) (Siehe über diese Reaction auch: Dusart, Bardy. C. r. LXXIV. 189; Merz, Weith. B. B. VIII. 458.)

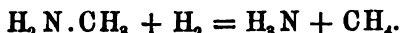
2. Methylamin entsteht ebenfalls bei Einwirkung von Ammon auf einige Ester:



$$H_3C.OZ + NH_3 = H_3C.NH_2 + HOZ$$

so auf Methylnitrat (Juncadella. C. r. XLVIII. 342; Carey Lea. Sill. Am. J. (2) XXXIII. 227) und auf Methylsulfit (Carius. A. C. CX. 209).

Umbildung in Methan. Wurtz erhielt schon bei einfachem Erhitzen des Methylamins Methan (l. c.); jedenfalls hat sich hier zuerst Wasserstoff gebildet, der dann die Reduction herbeiführt. Berthelot erhielt dann auch dasselbe Product vermittelst Jodwasserstoff (C. r. LXIV. 760):



$$H_2N.CH_3 + H_2 = H_3N + CH_4.$$

Umbildung in Methylalkohol. Linnemann erhielt durch Einwirkung von Silbernitrit sofort Methylalkohol aus Methylamin: $H_3C.NH_2 + AgNO_2 = H_3C.OH + N_2 + AgOH$ (A. C. CXLV. 38).

Das Methylamin ist eine Base, die sich dem Ammoniak ganz zur Seite stellt (Wurtz. Carey Lea. l. c.); es verhält sich den Metallverbindungen gegenüber ganz ähnlich, vereinigt sich z. B. mit Chlorsilber, giebt mit Chlorplatin das Analogon des Magnus'schen ($PtCl_2(NH_2CH_3)_2$) und dasjenige des Reiset'schen Salzes (Wurtz. l. c.), giebt einen Alaun (Camille. C. r. LXXVII. 898), das dem gewöhnlichen isomorph regulär krystallisirt (Schabus „Best. der Krystallgestalt u. s. w.").

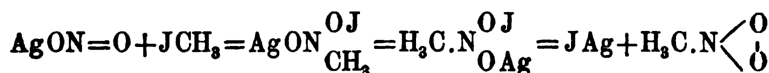
Mit Kalium scheint sich ein Substitutionsproduct zu bilden, mit Jod entsteht $H_3C.NJ_2$, das von Kali zersetzt wird; gleiches scheint mit Brom und Chlor stattzufinden (Wurtz. l. c.).

Methylhydroxylamin (H_5CNO). Seine Constitution ist noch nicht genügend festgestellt (Lossen, Zanni. A. C. CLXXXII. 220). Verbindet sich mit Salzsäure, hernach mit Chlorplatin.

Nitromethan $\left(H_3C.N\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right)$ Kolbe. J. P. (2) V. 427.

Sp. 100° (Kolbe) 99° (Meyer B. B. V. 517). Bildet sich

aus Silbernitrit und Jodmethyl (Meyer). Wichtig ist die Isomerie dieses Körpers mit Methylnitrit. Die Interpretation dieser Erscheinung gründet sich auf die Thatsache, dass bei Reduction der Nitroverbindung die Methylgruppe als Methylamin — somit an Stickstoff gebunden in Freiheit gesetzt wird (Saytzeff. J. P. (2) VI. 233; Preibisch. J. P. (2) VII. 480; VIII. 312), während bei Zersetzung vom Nitrit durch Kali Methylalkohol — somit Methyl an Sauerstoff gebunden frei wird; hierauf stützend wird angenommen, dass auch in den Verbindungen selbst ähnliches stattfindet, also bei Annahme von trivalentem Stickstoff u. s. w. $H_3C - N\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right.$ und $H_3C - O - N = O$ die Isomerie angiebt. Die Bildung aus Silbernitrit unterliegt einiger Schwierigkeit, da man Nitriten gewöhnlich die Gesammtformel M.ONO beilegt; auch wenn man für das Silbersalz $AgNO_2$ wählte, würde sie noch nicht gänzlich gehoben sein, da dann die gleichzeitige Bildung von Methylnitrit (die immer zutrifft) unerklärt bleibt. Hier will ich bemerken, dass die Schwierigkeit einigermaassen beseitigt ist, wenn man in Betrachtung zieht, dass die Einwirkung des Jodmethyls nicht nothwendig einfacher doppelter Umtausch sein muss, doch z. B. auch in folgender Weise vor sich gehen könne:

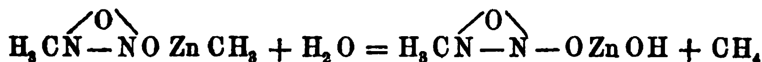


$$AgON{=}O + JCH_3 = AgON\begin{matrix} OJ \\ CH_3 \end{matrix} = H_3C.N\begin{matrix} OJ \\ OAg \end{matrix} = JAg + H_3C.N\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right.$$



$H_3C.N\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ N \end{matrix}\right. - OZnCH_3$. Frankland. A. C. XCIX. 342.

Bildet sich bei Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Zinkmethyl durch directe Addition; mit Wasser tritt die eine Methylgruppe als Methan aus und bildet sich das basische Zinksalz einer nur in seinen Salzen studirten Dinitromethylsäure ($H_3C\overset{O}{N - N} - OH$):



$$H_3C\overset{O}{N - N}OZnCH_3 + H_2O = H_3C\overset{O}{N - N} - OZnOH + CH_4$$

(Siehe auch Zuckschwerdt. B. B. VII. 291.)

B. Dimethylamin $\left(H_3C.N{}^{CH_3}_{H}\right)$. Hofmann. P.R. XII. 380.

Sp. 8—9°. Bildet sich aus Methylamin wie dieses aus Ammoniak, somit daneben in den früher angeführten Reactionen. Verhält sich ganz wie genannte Base (siehe auch Petersen. A. C. CII. 317).

Nitrosodimethylamin $\left(H_3C.N{}^{CH_3}_{NO}\right)$. Fischer. B. B. VIII. 1587.

Bildet sich als Flüssigkeit aus obigem Körper und salpetriger Säure:



$$(H_3C)_2NH + HONO = (H_3C)_2N.NO + H_2O.$$

Dimethylhydrazin $\left(H_3C.N{}^{CH_3}_{NH_2}\right)$. Fischer. l. c.

Bildet sich durch Reduction der angeführten Nitrosoverbindung; verhält sich als einsäurige Base, deren Chlorhydrat sich mit Chlorplatin verbindet:



$$\{(H_3C)_2.N.NH_2.HCl\}.PtCl_4.$$

C. Trimethylamin $((H_3C)_3N)$. Hofmann. l. c.

Sp. 9°. Entsteht ganz wie Dimethylamin, somit in der nämlichen Reaction, wobei jener Körper gebildet wird. Verhält sich wieder dem Ammoniak ganz analog, giebt ebenfalls einen Alaun (Reckenschusz. A. C. LXXXIII. 344), dessen Krystallform eben auch dem regulären System angehört (Schabus. l. c.). Von einigen wird behauptet, dass aus seinen Salzen ein Ammonium-Amalgam darstellbar sei (Pfeil, Lippmann. Sill. Am. J. (2) XLII. 72; Wetherill do. (2) I. 369). Landolt fand dies nicht bestätigt (A. C. Suppl. VI. 346), auch Wurtz's Versuche beim Methylamin führten zu negativen Schlüssen (l. c.).

D. Tetramethylammoniumjodid $\left((H_3C)_3N{}^{CH_3}_{J}\right)$. Hofmann. A. P. (3) XXXIII. 147.

K. Quadratisch. Beim Zusammenbringen von Methyljodid mit Trimethylamin bildet sich ein Additionsproduct, worin jedoch die zusammengebrachten flüchtigen Körper zu einem

neuen Ganzen verwachsen sind, das sogar der Hitze des geschmolzenen Bleies widersteht (Hofmann. B. B. VII. 530).

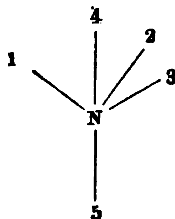
Mit einem Worte sei schliesslich auf die Natur der Reaction von Jodmethyl auf Ammoniak hingewiesen, wobei nach Anfang des Vorgangs in jedem Augenblicke das Jodmethyl zwischen Ammoniak, Methyl-, Di- und Trimethylamin getheilt wird, abhängig von Menge und Einwirkungscoëfficient.

Tetramethylammoniumhydroxyd $\left((H_3C)_3 N {CH_3 \atop OH}\right)$. Hofmann. l. c.

Entsteht aus obiger Jodverbindung durch Silberoxyd, verhält sich ganz wie Kalihydrat, hat sogar mit Schwefelsäure dieselbe Neutralisationswärme: 31010 cal. (Thomsen B. B. IV. 308). Somit wird es hier noch schwieriger an einfache Zusammenlegung von etwa Trimethylamin und Methylalkohol zu denken; die Hydroxylgruppe hat eine ganz andere Natur erhalten, sich somit einem andern Atom angelegt; nämliches muss mit der Methylgruppe, woran sie gebunden war, geschehen sein, d. h. vom Trimethylamin gehen, wohl von Stickstoff herrührend (als Schluss vom Vergleich mit anderen Körpern), zwei neue Valenzen aus.

Zwischen diesen sogenannten Ammoniumderivaten und der früher erwähnten Sulfingruppe besteht grosse Uebereinstimmung; auch sie dankt ihre Existenz der Wirkung zweier neuen Affinitäten, von den erstern drei dadurch verschieden, dass sie nur ausnahmsweise auftreten, die aber noch unter sich ungleich sind: eins von Beiden bindet vorzüglich negative, die zweite positive Atome oder Gruppen. Dieselben Schlüsse lassen sich hier wieder auf Bezug etwaiger Isomerie ziehen, die auch wirklich stattzufinden scheint; wenigstens erhielt Ladenburg zwei verschiedene Körper von der Gesammtformel $N(A_3BC)$ (B. B. X. 561).

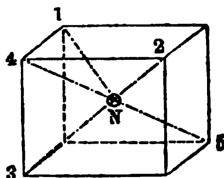
Fig. IV.



Wollte man dies Verhalten wieder durch eine geometrische Figur be-

zeichnen, so wäre dazu Fig. IV vielleicht geeignet, worin 1, 2 und 3 die ersten unter sich wahrscheinlich gleichen, 4 und 5 die supplementairen unter sich verschiedenen Valenzen bezeichnen. Leichter verständlich wird diese perspectivische Zeichnung durch einen Kubus (Fig. V), in dessen Mitte man sich den Stickstoff denkt, während die ersten Valenzen den Ecken 1, 2 und 3, die beiden anderen 4 und 5 zugerichtet sind.

Fig. V.



Ein Paar Bemerkungen möchte ich dann hier noch einschalten. Meyer und Lecco haben die Identität von zwei Dimethylaethylammoniumjodiden behauptet, deren erstere aus Dimethylaethyl-, die andere aus Methyldiaethyl dargestellt war, deren Verschiedenheit somit Folge der obigen Betrachtungen ist, und durch diejenigen der Figuren VI und VII bezeichnet werden kann (worin M und E resp. Methyl und Aethyl vorstellen). Die völlige Gleichheit der Symmetrieebenen der beiden Körper kann hier eine gänzliche Identität der Krystallform herbeiführen, was jetzt die physikalische Beschaffenheit ist, wodurch sich eine derartige Isomerie am leichtesten kundgiebt; es erscheint demnach, wie auch Lossen behauptet, dass die Identität beider Körper nicht genügend dargethan ist. Die von Lossen selbst aufgefundenen Thatsachen, wonach im Hydroxylamin die drei Wasserstoffatome unter sich verschieden sind, liesse sich durch obiges Symbol derartig deuten, dass der Körper nicht $H_2N.OH$, sondern

Fig. VI.

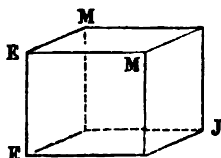


Fig. VII.

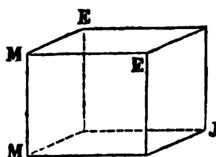
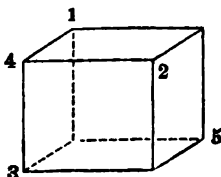


Fig. VIII.



$ON.H_3$ sei, und sich der Sauerstoff z. B. 1 und 2 angelegt hat, wodurch dann für Wasserstoff drei unter sich verschiedene Stellen (3, 4 und 5) übrig bleiben, somit ein Derivat $ON(A.B_2)$ in drei Isomeren auftreten kann, nachdem A in 4, 3 oder 5 gebunden ist.

Beim Erhitzen verwandelt sich Tetramethylammoniumhydroxyd wahrscheinlich in Methylalkohol und Trimethylamin (Hofmann. l. c.). Von den beschriebenen Salzen sei hier der Uebereinstimmung mit Chlorkalium wegen das Chloroplatinat des Chlorids angeführt, das ebenfalls, wie auch das Chlorid, regulär krystallisirt (Hofmann. l. c.). (Schabus. A. C. XCIX. 20.) Das Nitrat scheint hexagonal (v. Lang. W. B. LV. (2) 417) zu krystallisiren.

Seitdem auch für Jodkalium eine ähnliche Eigenschaft aufgefunden ist, deutet die Existenz der Polyjodide auf obige Uebereinstimmung hin. Folgende seien hier angeführt:

Trijodid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{\underset{J}{}}J_2$. Weltzien. A. C. XCIX. 1. K. Rhombisch a:b:c = 1,4037:1:0,8312 (Schabus).

Pentajodid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{\underset{J}{}}J_4$. Weltzien. l. c. K. Monoklin (Schabus).

Joddichlorid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{\underset{J}{}}Cl_2$. Weltzien. l. c. K. Quadratisch. a:b = 1:0,663 (Schabus).

Jodtrichlorid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{\underset{J}{}}Cl_3$. Weltzien. l. c.

Jodtetrachlorid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{\underset{J}{}}Cl_4$. Weltzien. l. c.

Jodpentachlorid: $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{\underset{J}{}}Cl_5$. Weltzien. l. c.

Risse (A. C. CVII. 223) bildete aus Tri- und Pentajodid vermittelst Quecksilber Körper, die er als $(H_3C)_3N\overset{CH_3}{\underset{J}{}}.HgJ_2$ und $\left((H_3C)_3N\overset{CH_3}{\underset{J}{}}\right)_2 3HgJ_2$ betrachtet.

Jörgenssen (B. B. II. 460) versuchte eine Interpretation derartiger Körper durch Annahme von Trivalenz der Halogene; hier seien davon die Schlussfolgerungen angeführt: $X-J\langle{}^{J}_{J}$ (Trijodid), $X-J\langle{}^{J-J}_{J-J}$ (Pentajodid), $X-J\langle{}^{Cl}_{Cl}$ (Joddichlorid), $X-J\langle{}^{Cl-Cl}_{Cl-Cl}$ (Jodtetrachlorid). Risse's Körper: $X-J\langle{}^{HgJ}_{J}$. Es sei jedoch bemerkt, dass die übrigen Körper, somit $^3/_8$ diese Deutung nicht zulassen; die Interpretation bezieht sich aber auf die physikalisch studirten, also best bezeichneten Glieder.

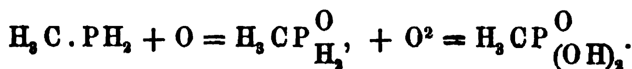
In zweiter Linie stellen sich die Phosphorderivate, somit die Gruppe: $H_3C.P(\overset{''}{X})$.

A. Methylphosphin ($H_3C.PH_2$). Hofmann. B.B. IV. 605.

D. 24,35 (Rechnung: 24). Sp. -14^0 bei 0,7585 Mr., 0^0 bei $1^3/_4$ à $2^1/_2$ Atm., 10^0 bei $2^1/_3-4$ Atm., 20^0 bei $4-4^1/_2$ Atm. Wenig in Wasser löslich. Bildet sich aus Jodphosphonium, Jodmethyl und Zinkoxyd, wobei letzteres zur Entführung der Jodwasserstoffsäure dient. Wahrscheinlich entsteht hierbei eine Verbindung von Methylphosphammonium- und Zinkjodid. Es verhält sich als schwache Base, verbindet sich z. B. mit Chlorwasserstoff zu einem Salz, das jedoch bei gewöhnlicher Temperatur dissociationsfähig, somit äusserst flüchtig ist; ebenfalls zersetzt es sich in Wasser. Stabiler ist die Jodwasserstoffverbindung, die sich beispielsweise aus Wasser unzersetzt abscheiden kann.

Methylphosphinsäure $\left(H_3C.P{}^{O}_{(OH)_2}\right)$. Hofmann. B. B. V. 105.

Sm. 105^0. Bildet sich als Oxydationsproduct aus obigem Körper, vielleicht in zwei Phasen:

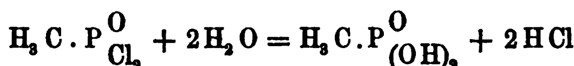


$$H_3C.PH_2 + O = H_3CP{}^{O}_{H_2}, + O^2 = H_3CP{}^{O}_{(OH)_2}.$$

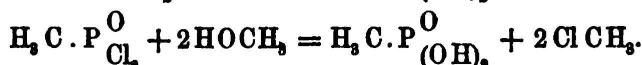
Verhält sich als starke zweibasische Säure, wovon zwei Salzreihen beschrieben wurden.

Methylphosphinchlorid $\left(H_3C . P{}^{O}_{Cl_2}\right)$. Hofmann. B. B. VI. 306.

Sp. 163°. Sm. 32°. Bildet sich aus der Säure vermittelst Phosphorpentachlorid, zersetzt sich sofort mit Wasser unter Rückbildung davon. Mit Methylalkohol scheint das Gleiche stattzufinden, nur entsteht statt Salzsäure Chlormethyl:



$$H_3C . P{}^{O}_{Cl_2} + 2H_2O = H_3C . P{}^{O}_{(OH)_2} + 2HCl$$



$$H_3C . P{}^{O}_{Cl_2} + 2HOCH_3 = H_3C . P{}^{O}_{(OH)_2} + 2ClCH_3.$$

Mit Ammon bildet sich ein Amid.

B. Dimethylphosphin $\left(H_3C . P{}^{CH_3}_{H}\right)$. Hofmann. B. B. IV. 610.

Sp. 25°. Bildet sich aus Methylphosphin, wie dieses aus Phosphorwasserstoff, also mit genanntem Körper gemischt in der oben angeführten Reaction. Wiewohl ebenfalls nur schwache Base, sind doch in dieser Hinsicht seine Eigenschaften etwas stärker ausgeprägt als beim Methylphosphin.

Dimethylphosphinsäure $\left(H_3C\,P \begin{smallmatrix} O \\ CH_3 \\ OH \end{smallmatrix}\right)$. Hofmann. B. B. V. 108.

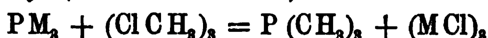
Sm. 76°. Bildet sich ebenfalls durch Oxydation aus obigem Körper und verhält sich als starke einbasische Säure.

Dimethylphosphinchlorid $\left(H_3C\,P \begin{smallmatrix} O \\ CH_3 \\ Cl \end{smallmatrix}\right)$. Hofmann. B. B. VI. 307.

Sp. 204°. Sm. 66°. Aus der Säure durch Phosphorchlorid entstanden, verhält es sich Wasser, Methylalkohol und Ammon gegenüber ganz wie obiges Chlorid.

C. Trimethylphosphin $\left(H_3C . P{}^{CH_3}_{CH_3}\right)$. Thénard. C. r. XXI. 144. XXV. 892.

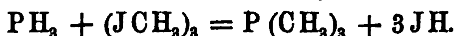
Sp. 40—42 (Cahours. Hofmann. A. C. CIV. 1). Bildet sich aus Phosphorkalium und Chlormethyl (Thénard). Ganz ähnlich ist die Bildungsweise aus Phosphorzink oder -natrium und Jodmethyl (Cahours. Hofmann):



$$PM_3 + (Cl\,CH_3)_3 = P\,(CH_3)_3 + (M\,Cl)_3$$

im ersten Falle entsteht eine Verbindung von Trimethylphosphin und Zinkjodid.

Als zweite Bildungsweise wäre die Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorwasserstoff aufzufassen (Drechsel. Finkelstein. B. B. IV. 354; Hofmann. B. B. IV. 374), oder, nach Abänderung von Hofmann, Einwirkung von Jodmethyl und Jodphosphonium auf Zinkoxyd (l. c.), sowie von Methylalkohol auf Jodphosphonium, wobei zuerst Jodmethyl entsteht (B. B. IV. 209):



$$PH_3 + (J\,CH_3)_3 = P\,(CH_3)_3 + 3\,JH.$$

Als dritte Bildungsweise sei diejenige aus Phosphorchlorür und Zinkmethyl angeführt (Cahours. Hofmann. l. c.):



$$(P\,Cl_3)_2 + \big(Zn\,(CH_3)_2\big)_3 = (Zn\,Cl_2)_3 + \big(P(CH_3)_3\big)_2.$$

Schliesslich diejenige, welche Crafts und Sylva bei directer Einwirkung von Phosphor auf Jodmethyl beobachteten (Würtz. Dictionn. II. 938).

Stärker noch als beim Dimethylphosphin ist die basische Natur dieses Körpers ausgeprägt; schon nähert es sich dem Ammoniak, und man kennt Doppelverbindungen vom Chlorwasserstoffsalz, sogar das Analogon des Reiset'schen Salzes (Cahours. Hofmann. l. c. Cahours. Gal. C. r. LXXI. 208; Cahours. Hofmann. C. r. XLI. 831).

Trimethylphosphinoxyd $\big((H_3C)_3PO\big)$ Thénard. l. c.

Krystallinischer Körper, der sich durch directes Anlegen von Sauerstoff am Trimethylphosphin bildet (Hofmann. Cahours. A. C. CIV. 1). Auch Schwefel und Selen scheinen derartige Verbindungen zu geben vom Sm. resp. 105^0 und 84^0 (Cahours, Hofmann. l. c.). Ebenso verhalten sich Chlor, Brom und Jod; ersteres Additionsproduct bildet sich ebenfalls aus dem Oxyd durch Salzsäure: Trimethylphosphinoxyd hat gewissermaassen basische Eigenschaften (Cahours, Hofmann. l. c.).

D. Tetramethylphosphoniumjodid $\left((H_3C)_3P{CH_3 \atop J}\right)$ Hofmann, Cahours. C. r. XLI. 831.

Bildet sich beim directen Zusammenbringen von Trimethylphosphin und Jodmethyl, entsteht also ebenfalls bei denjenigen der früher beschriebenen Bildungsweisen vom Trimethylphosphin, worin Jodmethyl benutzt wird (Cahours, Hofmann. l. c. und C. r. XLIX. 87; Hofmann. B. B. IV. 209, 374; Drechsel, Finkelstein. B. B. IV. 354).

Das Jod lässt sich in dieser Verbindung vermittelst Silberoxyd durch Hydroxyl ersetzen, unter Bildung einer starken Base (Hofmann, Cahours. l. c.), die sich dem Kali fast ähnlich verhält und wovon die Salze beschrieben wurden (Hofmann, Cahours. A. C. CIV. 1). Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Bildung von Trimethylphosphinoxyd: $(H_3C)_3P{CH_3 \atop OH} = (H_3C)_3PO + H.CH_3$ (Hofmann, Cahours. C. r. XLIII. 1092).

E. $\begin{matrix} P(CH_3)_2 \\ | \\ P(CH_3)_2 \end{matrix}$ Thénard. C. r. XXV. 892.

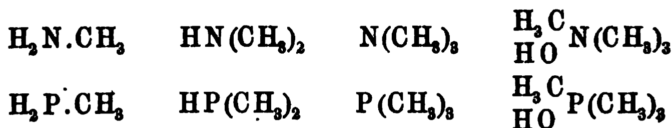
Dieses Analogon des flüssigen Phosphorwasserstoffs wurde wahrscheinlich von Thénard bei Einwirkung von Methylchlorid auf Phosphorcalcium erhalten, jedoch nicht eingehend studirt. Sp. angeblich 250°. Verbindet sich mit Sauerstoff und Salzsäure; auch von Cahours und Hofmann wird es beiläufig angeführt (C. r. XLI. 831).

$H_3C.P = P - P = P.CH_3$. Thénard. l. c.

Analogon des festen Phosphorwasserstoffs in der nämlichen Reaction erhalten und ebenfalls wenig studirt.

Allgemeine Betrachtungen über die Phosphorderivate.

Gewissermaassen bilden die Phosphorderivate eine den Stickstoffkörpern parallele Reihe, wie folgende schematische Zusammenstellung ergiebt:



Nicht nur Zusammensetzung, sondern auch Verhalten stimmt überein: beide Reihen sind Basen, nur stehen die Phosphorkörper in dieser Hinsicht etwas zurück; beide bilden sich aus Wasserstoffverbindung und Jodmethyl, wiewohl in der Phosphorreihe hierbei vorzüglich Trimethylphosphin entsteht, d. h. der Einwirkungscoëfficient vom Jodmethyl wächst beim Eintreten von Methylgruppen in die Wasserstoffverbindung. Wie beim Vergleich der Schwefel- und Sauerstoffkörper ist auch hier auffallend, dass bezüglich der Siedepunkte die Phosphorderivate denjenigen des Stickstoffs nicht weit nachstehen, wiewohl die Elemente selbst in dieser Hinsicht einen so grossen Unterschied zeigen. Auch hier weist dies Verhalten unbedingt auf die polymere Natur des Phosphors hin, welche auch durch die Dampfdichte bestätigt wurde.

Ganz wie Stickstoff hat der Phosphor neben drei noch zwei Valenzen anderer Natur, worauf sich die Verbindungsfähigkeit der Phosphinen mit Säuren, die Existenz der Phosphoniumderivate stützt; in dieser Hinsicht ist noch Einiges bemerkenswerth:

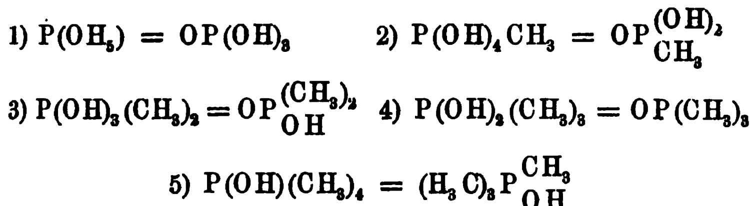
1) Die Jodwasserstoffverbindungen der schwachen Phosphorbasen sind stabiler, als die entsprechenden Producte mit Salzsäure, wiewohl letztere Säure sich Basen gegenüber immer energischer verhält. Es scheint mir dieser scheinbare Widerspruch darauf hinzuweisen, dass bei Verbindung von beiden Säuren mit den Phosphinbasen eine Trennung der Halogenen von Wasserstoff stattfindet, wobei sich jedes dem Phosphor anlegt. Beim Jodwasserstoff findet selbstverständlich eine derartige Trennung leichter statt, als bei der Salzsäure.

2. In zweiter Linie ist das stark basische Verhalten des Phosphoniumhydroxyds ein noch auffälligeres Zeichen des speciellen Charakters der letzten zwei Valenzen, da bei Sättigung

der ersten drei mit positiven Gruppen nur verhältnissmässig schwache Basen auftreten.

Der Uebereinstimmung von Phosphor- und Stickstoffgruppe stellen sich scharfe Unterschiede gegenüber, die sämmtlich darauf zurückzuführen sind, dass ersteres Element eine stärker ausgeprägte positive Natur hat, und seine beiden supplementären Valenzen mehr hervortreten; am einfachsten drückt sich dies Verhalten in der Thatsache aus, dass nur der Phosphor im Stande ist, fünf negative, z. B. Chloratome, zu binden.

Eine ganz neue Reihe, deren Existenz sich nur auf dies Verhalten stützt, findet beim Phosphor seine Glieder in Phosphinsäuren, Phosphinoxyd, Chlorid etc., worin ja die supplementären Valenzen negativen Sauerstoff tragen. Wichtig ist hierbei zu betrachten, welche Folgen diese negativen Elemente für die Natur des entstandenen Körpers haben; es erhellt sofort bei Betrachtung folgender Körperreihe:



$$1)\ \dot{P}(OH_5) = OP(OH)_3 \qquad 2)\ P(OH)_4CH_3 = OP{(OH)_2 \atop CH_3}$$

$$3)\ P(OH)_3(CH_3)_2 = OP{(CH_3)_2 \atop OH} \qquad 4)\ P(OH)_2(CH_3)_3 = OP(CH_3)_3$$

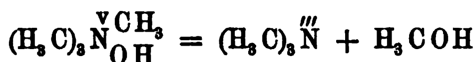
$$5)\ P(OH)(CH_3)_4 = (H_3C)_3P{CH_3 \atop OH}$$

Erstere drei sind starke Säuren, der vierte Körper verhält sich fast indifferent, der fünfte ist eine starke Base; somit verschwindet beim Eintreten vom positiven wasserstoffähnlichen Methyl statt des negativen Sauerstoffs der negative Säurecharakter, wandelt sich zuletzt ganz in basische, positive Natur um. Interessant wäre es noch zu erforschen, ob auch erstere Säuren sich der Stärke nach in der gewählten Weise reihen. Hieran schliesst sich die Thatsache, dass die Methylgruppe sogar beim Ersetzen von Wasserstoff im Phosphorwasserstoff die positive basische Natur stärker hervortreten lässt, womit unbedingt die leichte Bildung des Trimethylphosphins vermittelst Jod-

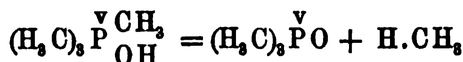
methyl zusammenhängt. Beim Stickstoff tritt dies weniger stark hervor, weil schon das Ammon an und für sich eine starke Base ist.

Dieselbe Beschaffenheit des Phosphors erklärt auch gewissermaassen die sonst auffällige Nichtexistenz der Nitrokörper in der Phosphorreihe. Das Eigenthümliche davon, die Gruppe $-\overset{III}{N}{<}\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$, wäre namentlich für Phosphor $-\overset{III}{P}{<}\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$; bei der stärkeren Aeusserung jedoch der fünf Phosphorvalenzen würde sich diese Gruppe unbedingt in $-\overset{V}{P}\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$ umgestalten, und es wäre dann nur Wasser nöthig, dieselbe in $-\overset{V}{P}\begin{smallmatrix}=O\\=(OH)_2\end{smallmatrix}$ überzuführen. Somit lässt sich behaupten, dass die Methylphosphinsäure: $H_3C\overset{V}{P}\begin{smallmatrix}O\\(OH)_2\end{smallmatrix}$ das durch die eigenthümliche Natur des Phosphors bedingte Analogon der Nitrokörper beim Stickstoff ist: $H_3C.\overset{III}{N}{<}\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$.

Aeusserst scharf stellt sich auch der Charakter beider Elemente gegenüber bei Zersetzung des analogen Tetramethylammonium- und -phosphoniumoxyds durch Hitze, welche die nachstehende Formel darthut:



$$(H_3C)_3\overset{V}{N}\begin{smallmatrix}CH_3\\OH\end{smallmatrix} = (H_3C)_3\overset{III}{N} + H_3COH$$



$$(H_3C)_3\overset{V}{P}\begin{smallmatrix}CH_3\\OH\end{smallmatrix} = (H_3C)_3\overset{V}{P}O + H.CH_3$$

Ganz obigen Betrachtungen gemäss verliert der Stickstoff seine Pentavalenz, während Phosphor sie beibehält; obendrein büsst ersteres Element seinen negativen Sauerstoff ein, während letzteres sich damit gerade doppelt bindet. Es scheint, dass in den zuletzt beschriebenen, von Thénard dargestellten Körpern das Verhalten des Phosphors auftritt, wodurch es auch schon als Element ausgezeichnet ist, namentlich die

Fähigkeit seiner Atome, sich einander anzulegen, welche dem Stickstoff abgeht; bei näherem Studium wird dies vielleicht als dritter Unterschied zwischen den beiden Elementen klar hervortreten.

Schliesslich noch ein Wort über die Innigkeit, womit in den Phosphinsäuren das Methyl dem Phosphor anhaftet, welches Verhalten auffällig scheint (Hofmann. B. B. V. 105) und beispielsweise einen so bestimmten Unterschied zwischen Methylphosphinsäure $OP{CH_3 \atop (OH)_2}$ und seinem Isomeren, methylphosphoriger Säure $P{(OH)_2 \atop (OCH_3)}$ darstellt; in letzterer trennt sich ja die Methylgruppe leicht vom Phosphor. Vielleicht ist dies rückführbar' auf das Gesammtverhalten des Kohlenstoffs, sich in chemischer Hinsicht so träge zu äussern; nur, wenn sich die Methylgruppe stark positiven Elementen angelegt hat, trennt sie sich leicht davon; alle andere, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Sauerstoff etc., hält sie meist kräftig zurück; darauf stützt sich sogar oft die Constitutionsbegründung der Kohlenstoffverbindungen. Wird also methylphosphorige Säure von Wasser zersetzt, welche Reaction sich zweiartig deuten lässt: $\frac{(HO)_2P|OCH_3}{HO|H}$ und $\frac{(HO)_2PO|CH_3}{H|OH}$, so muss davon der Kohlenstoffnatur gemäss ersteres Symbol bevorzugt werden.

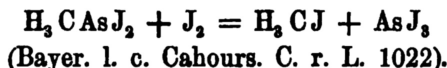
In dritter Linie stellen sich die Arsenderivate, somit die Gruppe: $H_3C.As(\overset{II}{X})$.

A. Methylarsinchlorid ($H_3C.AsCl_2$) Bayer. A. C. CVII. 257.

Sp. 133°. Der Körper hat die Fähigkeit, noch zwei Halogene aufnehmen zu können und damit Verbindungen $H_3C.AsCl_2.{Cl_2 \atop Br_2}$ zu liefern, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen:



Auch die entsprechenden Brom- und Jodderivate sind bekannt; letzteres (Sm. 25°) wird vom Jod ganz in obiger Weise zersetzt:



(Bayer. l. c. Cahours. C. r. L. 1022).

Methylarsinoxyd ($H_3C.AsO$) Bayer. l. c.

Sm. 95°. Bildet sich aus dem Chlorid durch Alkalien, wandelt sich mit den drei Wasserstoffsäuren wieder in die angeführten Halogenderivate um. In gleicher Weise bildet sich die Schwefelverbindung (Sm. 110°) vermittelst Schwefelwasserstoff aus dem Oxyd (Bayer. l. c.).

Methylarsinsäure $\left(H_3C.As{}^{O}_{(OH)_2}\right)$ Bayer. l. c.

Zweibasische Säure, die durch Oxydation des Oxyds entsteht.

Das Chlorid dieser Säure: $H_3C.As{}^{O}_{Cl_2}$ lässt sich direct aus dem Oxyd und Chlor darstellen; mit Silberoxyd wird es in die Säure zurückgeführt; wie obige Körper erfährt es leicht eine Zersetzung nach der Gleichung:



B. Dimethylarsin (Kakodyl) $(H_3C)_2As.As(CH_3)_2$. Cadet. Mémoires des savants étrangers. III. 633.

D. 7,101 (Rechnung 7,255) Sp. 170°. Sm. —6°. (Bunsen. A. C. XXXVII. 32.)

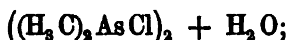
Es bildet sich aus Jodmethyl und Arsennatrium: $As_2Na_4 + (JCH_3)_4 = As_2(CH_3)_4 + 4JNa$ (Cahours, Riche. C. r. XXXVI. 1001; XXXIX. 541); die Bildung, von Cadet beobachtet (Erhitzung von arseniger Säure und Acetat), ist wahrscheinlich auf die Einwirkung von Methan und arseniger Säure zurückzuführen, wobei Wasserstoff des ersteren sich mit Sauerstoff vom Arsenoxyd verbindet.

Dimethylarsinchlorid ($(H_3C)_2AsCl$) Bunsen. l. c.

D. 4,56 (Rechnung 4,86) Sp. 100°.

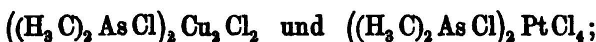
Es bildet sich aus Dimethylarsin und Chlor, während die umgekehrte Reaction von Zink herbeigeführt wird (Bunsen. A. C. XLII. 27).

Mit Wasser scheint es ein Hydrat zu bilden:



$$((H_3C)_2AsCl)_2 + H_2O;$$

mit Kupferchlorür und Platinchlorid entstehen Doppelverbindungen:



$$((H_3C)_2AsCl)_2Cu_2Cl_2 \quad \text{und} \quad ((H_3C)_2AsCl)_2PtCl_4;$$

bei Erhitzung der letzteren bilden sich die sogenannten Kakoplatylderivate, die vielleicht dem folgenden Typus angehören:



$$((H_3C)_2As)_2PtCl_2.$$

Alkalien und Silbersalzen gegenüber verhält sich der in Rede stehende Körper als Salzsäureverbindung einer unbekannten Base $(H_3C)_2As.OH$.

$(H_3C)_2AsCl.Cl_2$ (Bayer. l. c.) bildet sich durch directes Zusammenbringen von Chlor mit obigem Körper, zersetzt sich wieder in typischer Weise:



$$(H_3C)_2AsCl_3 = AsCl_2CH_3 + ClCH_3.$$

Bayer lieferte den Nachweis, dass dieses Chlormethyl demjenigen aus Methylalkohol, somit auch demjenigen aus Methan ähnlich ist, fand wenigstens keine Verschiedenheit. Brom giebt ein derartiges Additionsproduct.

$(H_3C)_2AsBr$ (Bunsen. A. C. XXXVII. 38) bildet sich ebenfalls aus Kakodyl und Brom, lässt sich durch Quecksilber auch wieder in Ersteres überführen. Mit Brom giebt es ein Additionsproduct, dass sich obigem Körper ähnlich zersetzt.

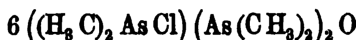
$(H_3C)_2AsJ$ (Bunsen. l. c.) Sp. oberhalb 100°, bildet sich in der nämlichen Weise, wird auch wieder von Jod unter Verlust einer Methylgruppe, vielleicht unter vorhergehender Bildung eines Additionsproducts, angegriffen.

Auch die Fluorverbindung wurde erhalten (Bunsen. l. c.).

Dimethylarsinoxyd (Alkarsin) Bunsen. A. C. XXXV. 280. XXXVII. 12.

D. 7,555 (Rechnung 7,8324). Sp. 150°. Sm. —25°.

Das Anhydrid der Base $(H_3C)_2AsOH$, wovon obige Körper als Salze zu betrachten sind, bildet sich durch Oxydation des Dimethylarsins, sowie durch Einwirkung von Alkalien auf obige Salze, wobei als Zwischenproduct Körper der allgemeinen Formel:



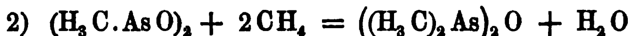
$$6\left((H_3C)_2AsCl\right)\left(As(CH_3)_2\right)_2O$$

entstehen, die, wie Dampfdichte ergab, nicht unzersetzt flüchtig sind (Bunsen. A. C. XLII. 27).

Schliesslich ist die Bildung des Dimethylarsinoxyds aus Methylarsinoxyd oder Chlorid und Kali merkwürdig (Bayer. l. c.), weil es sich hier um eine Anhäufung der Methylgruppen am nämlichen Arsenatom handelt; vielleicht ist hier wieder das Methan der Körper, dessen Zwischenbildung die Reaction herbeiführt:



1) $(H_3C)AsO + KOH = H_4C + OAsOK$



2) $(H_3C.AsO)_2 + 2CH_4 = \left((H_3C)_2As\right)_2O + H_2O$

also stehe diese Einwirkung der Cadet'schen Reaction zur Seite.

Umgekehrt bildet das Oxyd mit den Wasserstoffsäuren die angeführten Halogenderivate, wieder unter Entstehen des obigen Zwischenproducts; auch andere Salze der bezeichneten Base sind in dieser Weise erhalten worden (Bunsen. C. P. XXXVII. 14).

Mit Salzen (Silbernitrat, Chlor- und Bromquecksilber) erhielt man aus Kakodyloxyd Verbindungen, die vielleicht dem Product $ClHgAs(CH_3)_2$ an die Seite zu stellen sind, das aus Chlorquecksilber und Dimethylarsin entsteht.

Es sei hier noch bemerkt, dass Bunsen (A. C. XLII. 15) ein Parakakodyloxyd erwähnt, das jedoch von Bayer als mit obigem Körper identisch dahingestellt wird; es könne sich hier um eine Isomerie: $(H_3C)_2\overset{\prime\prime\prime}{As}O\overset{\prime\prime\prime}{As}(CH_3)_2$ und $(H_3C)_2\overset{\prime\prime\prime}{As}\underset{O}{\overset{v}{As}}(CH_3)_2$ handeln.

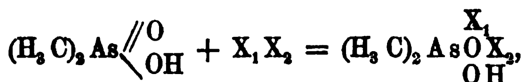
Kakodylsäure $(H_3C)_2As{}^{O}_{OH}$. Bunsen. P. A. XLII. 146.

K. Monoklin. Bildet sich bei der Oxydation des soeben beschriebenen Körpers, somit auch bei derjenigen vom Kakodyl selbst.

Als indirecte Oxydation wäre somit die vorhergehende Bildung vom Chlorid $(H_3C)_2AsCl.Cl_2$ und die Zersetzung davon mit Wasser zu betrachten.

Umgekehrt wird es durch Reduction zu Körpern der obigen Gruppe zurückgeführt: durch phosphorige Säure zum Oxyd, durch Zinnchlorür zum Chlorid, durch Jod- sogar Bromwasserstoff zum Jodid und Bromid; im letzteren Falle wird die Reaction von Zink unterstützt.

Die Kakodylsäure verhält sich als einbasische Säure, scheint jedoch auch saure Salze geben zu können, ist jedenfalls durch grosse Fähigkeit zur Bildung von Doppelverbindungen ausgeprägt, so mit Salzsäure, Brom- und Fluorwasserstoff, Chlorquecksilber etc. Dies ganze Verhalten liesse sich erklären durch die Rolle, welche der doppelt gebundene Sauerstoff zu spielen vermag, namentlich unter Aufnahme zweier univalenten Gruppen in Einzelbildung überzugehen, nach dem Schema:



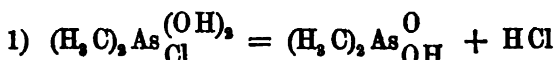
$$(H_3C)_2As\begin{matrix}/\!\!/O\\ \diagdown OH\end{matrix} + X_1X_2 = (H_3C)_2AsO\begin{matrix}X_1\\ X_2\\ OH\end{matrix},$$

so wäre die Existenz von sauren Salzen durch Existenz eines Körpers $(H_3C)_2As\begin{matrix}O\\ O\\ OH\ HO\end{matrix}As(CH_3)_2$, einer Dikakodylsäure, zu deuten, die Chlorwasserstoffverbindung als $(H_3C)_2As(OH)_2Cl$ u. s. w. zu betrachten.

Phosphorpentachlorid wandelt die Säuren in Chlorid um: $(H_3C)_2AsCl_3$; auch Salzsäure scheint dazu fähig, wenigstens bildet sich in höherer Temperatur damit das Zersetzungsproduct des obigen Chlorids: $H_3C.AsCl_2$.

$(H_3C)_2As\begin{matrix}(OH)_2\\ Cl\end{matrix}$ (Bunsen. l. c.). Als Product zwischen Säure und Chlorid bildet es sich aus Letzterem mit Wasser, aus Ersterem wahrscheinlich mit Salzsäure, im ersten Falle vielleicht unter gleichzeitiger Bildung von $(H_3C)_2As\begin{matrix}OH\\ Cl_2\end{matrix}$.

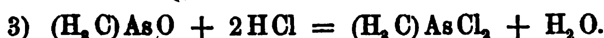
Bei Erhitzen (Bayer. l. c.) zersetzt es sich wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



$$1)\ (H_3C)_2As\begin{matrix}(OH)_2\\Cl\end{matrix} = (H_3C)_2As\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + HCl$$

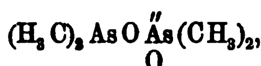


$$2)\ (H_3C)_2As\begin{matrix}(OH)_2\\Cl\end{matrix} = ClCH_3 + H_3CAsO + H_2O$$



$$3)\ (H_3C)AsO + 2HCl = (H_3C)AsCl_2 + H_2O.$$

Bunsen (l. c.) erhielt muthmaasslich bei Oxydation des Kakodyloxyds einen Körper:



$$(H_3C)_2AsO\overset{''}{\underset{O}{As}}(CH_3)_2,$$

ein Product also zwischen Oxyd und Säure, das sich auch mit Wasser in beide spaltet.

$(H_3C)_2As.S.As(CH_3)_2$ Bunsen. A. C. XXXVII. 16.

D. 7,72 (Rechnung 8,39) Sp. oberhalb 100°.

Bildet sich aus Schwefel und Dimethylarsin, aus Schwefelbarium und Chlorkakodyl, aus Schwefelwasserstoff und Kakodyloxyd.

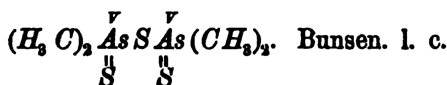
Mit Säuren zersetzt es sich in Oxyd und Salz. Oxydation führt es in Kakodylsäure über.

Es verbindet sich direct mit Jod und mit Kupfernitrat.

$(H_3C)_2As.S.\underset{S}{As}(CH_3)_2$ Bunsen. l. c. Dieser Körper, obigem intermediären Oxyd entsprechend, bildet sich durch directe Schwefeladdition aus obigem Sulfid. Dazu lässt sich auch die Bildung durch Oxydation erklären, wobei freier Schwefel entstehen kann. Umgekehrt geht dann die Bildung aus Kakodylsäure und Schwefelwasserstoff vor sich, wobei ersteres zunächst theilweise Reduction erfährt und in den intermediären Sauerstoffkörper umgewandelt wird.

Der Körper zeigt in allen Reactionen ein Schwefelatom weniger stark gebunden zu haben als das andere; Hitze und Quecksilber entführt ersteres, und bei Oxydation, wodurch beide Schwefelatome entfernt werden, tritt das eine als Schwefel, das andere als Schwefelsäure zu Tage.

Eine analoge Verbindung entsteht auch aus Selen und Schwefelkakodyl:



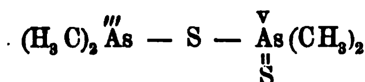
(Bunsen. l. c.).

$(H_3C)_2\overset{V}{As}S\overset{V}{As}(CH_3)_2$ (mit $=S$ an beiden As). Bunsen. l. c.

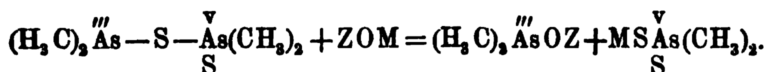
Bildet sich durch weiteren Schwefelzusatz aus Schwefelkakodyl, enthält wie oben den Schwefel wieder in zwei Formen gebunden.

Schwefelkakodylsäure $(H_3C)_2As{S \atop SH}$. Bunsen. l. c.

Wurde durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die entsprechende Sauerstoffverbindung erhalten, ebenfalls aus dem besprochenen Körper:



durch Metallsalze, nach der Gleichung:



Verhält sich als einbasische Säure.

C. **Trimethylarsin** ($(H_3C)_3As$). Cahours, Riche. C. r. XXXIX. 541.

Sp. 100°. Es bildet sich aus Arsennatrium und Jodmethyl, andererseits aus Methyl- oder Dimethylarsinjodid und Zinkmethyl.

Ebenfalls hat es die Fähigkeit sich zwei Atomen Jod, Brom und Chlor anzulegen, ebenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufzunehmen. Ersteres Product zersetzt sich wieder unter Bildung von Jodmethyl nach dem bekannten Schema:



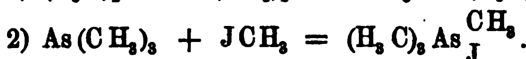
$$(H_3C)_3AsJ_2 = (H_3C)_2AsJ_2 + H_3CJ.$$

D. Tetramethylarsoniumjodid $\left((H_3C)_3As{}^{CH_3}_{J}\right)$. Cahours, Riche. C. r. XXXVI. 1001.

Bildet sich durch einfaches Zusammenbringen von Trimethylarsin und Jodmethyl, also immer da, wo ersteres vermittelst Jodmethyl entsteht: bei Einwirkung von Arsennatrium, Arsenzink oder Arsencadmium, sogar vom Arsen an und für sich auf Jodmethyl (Cahours. C. r. XLIX. 87); in den letzten Fällen entstehen Doppelverbindungen des obigen Salzes mit Zink-, Cadmium- oder Arsenjodid. Schliesslich bildet es sich aus Kakodyl und Jodmethyl selbst, den folgenden Gleichungen gemäss:



1) $(H_3C)_2As.As.(CH_3)_2 + JCH_3 = (H_3C)_2AsJ + As(CH_3)_3$



2) $As(CH_3)_3 + JCH_3 = (H_3C)_3As{}^{CH_3}_{J}$.

In der Hitze zersetzt sich das Jodid in Jodmethyl und Trimethylarsin.

Auch die entsprechende Bromverbindung wurde vermittelst Trimethylarsin oder Kakodyl und Brommethyl dargestellt (Cahours, Riche. l. c.).

Ganz dem Tetramethylammoniumjodid ähnlich giebt die Arsenverbindung ein Polyjodid:



$$(H_3C)_4AsJ_3$$

und vermittelst Silberoxyd eine Base:



$$(H_3C)_3As{}^{CH_3}_{OH},$$

wovon einige Salze dargestellt wurden (Cahours, Riche. C. r. XXXVI. 1001).

Allgemeine Betrachtungen über die Arsenderivate.

Beim Vergleich dieser Körperreihe mit den entsprechenden Stickstoff- und Phosphorderivaten tritt sogleich ihr eigenthümlicher Charakter hervor. Was sich bei den letzten schon kundgab, die vorherrschende Neigung für negative Elemente, tritt

hier ganz in den Vordergrund, die Wasserstoffverbindungen fehlen und sind durch die entsprechenden Halogenderivate ersetzt; statt:



$$H_3C.PH_2 \quad \text{und} \quad (H_3C)_2PH$$

hat man hier:



$$H_3C.AsCl \quad \text{und} \quad (H_3C)_2AsCl,$$

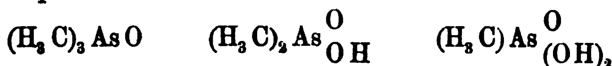
welche letzteren sogar nicht von Wasserstoff in stat. nasc. in die den ersteren entsprechenden Derivate überführbar sind. Das eingetretene Chlor hat auch diesen Körpern den Charakter von Basen gänzlich genommen, welcher zwar auch beim Trimethylarsin fast gar nicht ausgeprägt ist. Vielmehr verhalten sie sich als Halogenverbindungen von zwei- und einatomigen Metallen: $H_3C.\overset{''}{As}$ und $(H_3C)_2\overset{'}{As}$, die sich am besten dem Methylquecksilber $H_3C.\overset{'}{Hg}$ an die Seite stellen, deren Oxyde sich auch ganz wie die von Metallen verhalten. Wie bei den Phosphinen von Addition an Halogene wegen des an Phosphor gebundenen Wasserstoffs, der jedenfalls Substitution unterliegen würde, nicht die Rede sein konnte, bedingt die Existenz obiger Halogenderivate diejenige einer neuen Reihe vom allgemeinen Typus: $(H_3C)AsCl_2.Cl_2$ und $(H_3C)_2AsCl.Cl_2$; und diese Existenz führt eine eigenthümliche Reihe von Zersetzungen mit sich, die man in folgenden Gleichungen darlegen kann:

1) $(H_3C)_3As + Cl_2 = (H_3C)_3AsCl_2 = (H_3C)_2AsCl + ClCH_3$
2) $(H_3C)_2AsCl + Cl_2 = (H_3C)_2AsCl.Cl_2 = (H_3C)AsCl_2 + ClCH_3$
3) $(H_3C)AsCl_2 + Cl_2 = (H_3C)_2AsCl_2.Cl_2 = AsCl_3 + ClCH_3$

Beiläufig sei hier bemerkt, dass die eintretenden positiven Methylgruppen dieses Anlegen von Chlor bevorzugen, dass $AsCl_5$ nicht unter Umständen darstellbar ist, wobei schon $(H_3C)_3AsCl_2$ verhältnissmässig stabil ist. Wichtig ist umgekehrt, dass die schon in Allem so ausgeprägte positive Natur des Arsens auch eine weniger starke Bindung der Methylgruppe, die ja dem Wasserstoff ähnlich ist, herbeiführt.

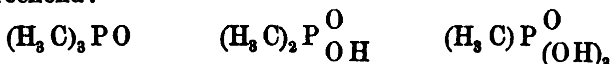
Selbstverständlich hat auch das oben besprochene Ver-

halten die Existenz von Körpern zur Folge, die sich nur in der Phosphorreihe wiederfinden:



$(H_3C)_3AsO \qquad (H_3C)_2As{}^{O}_{OH} \qquad (H_3C)As{}^{O}_{(OH)_2}$

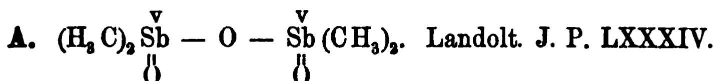
entsprechend:



$(H_3C)_3PO \qquad (H_3C)_2P{}^{O}_{OH} \qquad (H_3C)P{}^{O}_{(OH)_3}$

Damit nicht das starke Hervortreten der gesammten Arsenderivate etwa als eine Folge von der Beschaffenheit des genannten Elementes betrachtet wird, sei bemerkt, dass hier ein zufälliger Auswachs vorliegt, der so manchen Theil der organischen Chemie ausprägt und immer durch leichtes Erhalten der Grundproducte dargethan wird, welcher jedoch nicht der wirklichen Ausdehnung eines Gebietes, sondern nur der Umgebung, die Essigsäure und arsenige Säure in grossen Mengen darbot, zugeschrieben werden muss.

In vierter Linie stellen sich die Antimonderivate, somit die Gruppe: $H_3C.Sb(\overset{''}{X})$.



A. $(H_3C)_2\overset{v}{Sb}(=O) - O - \overset{v}{Sb}(=O)(CH_3)_2$. Landolt. J. P. LXXXIV. 332.

Nur nebst dem daraus vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellten Schwefelderivat beiläufig erwähnt. Sm. 100°.

B. Stibmethyl. $((H_3C)_3Sb)$. Landolt. J. P. LII. 385; LXXXIV. 330.

Sp. 80°,6. S. 1,523 bei 15°. Bildet sich aus Jodmethyl und Antimonkalium oder -natrium.

Geht bei Oxydation durch Sauerstoff unter Verlust von Methylgruppen in obigen Körper über.



$(H_3C)_3SbCl_2$. Landolt. J. P. LXXXIV. 334.

K. Hexagonal. a:b = 1,2102:1 (von Rath). Entsteht durch Chlor aus Stibmethyl, ganz wie auch das Brom- und Jodproduct (ebenfalls Hexagonal. Sm. 107°). Letzteres erhielt auch Buckton sofort aus Antimon und Jodmethyl (Chem. Soc. J. XIII. 115). Zinkmethyl entzieht demselben theilweise wieder Jod.

$(H_3C)_3SbO$. Landolt. l. c.

Durch Oxydation aus Stibmethyl gebildet, verhält es sich als die Base der obigen Halogenderivate, welche auch durch die Haloidsäuren aus ihr entstehen. Dabei bilden sich Zwischenproducte der Gesammtformel: $Sb(CH_3)_3O + Sb(CH_3)_3Cl_2$. Auch andere Säuren bilden Salze. Die entsprechende Schwefelverbindung wurde durch directe Addition dieses Elementes an Stibmethyl, auch vermittelst Oxyd und Schwefelwasserstoff erhalten (Landolt. l. c.).

C. $Sb(CH_3)_4$ meint Buckton bei Einwirkung von Zinkmethyl auf $(H_3C)_3SbJ_2$ erhalten zu haben; wahrscheinlich wird es wohl als Gemisch aufzufassen sein (Chem. Soc. J. XIII.115).

Tetramethylstiboniumjodid. $(H_3C)_3Sb{}^{CH_3}_{J}$. Landolt. J. P. LII. 385.

K. Hexagonal a:b = 1,422:1 (von Rath. P. A. CX. 115). Löst sich bei 23° in 3,3 Theilen Wasser (Landolt. J. P. LVII. 137). Bildet sich aus Stib- und Jodmethyl, somit aus Jodmethyl und Antimonkalium oder -natrium. Elektrolyse führt es in Stibmethyl über; ebenfalls bildete auch Natriumamalgam nicht das oben angeführte Buckton'sche Stibtetramethyl. Hitze, sogar unter 100°, führt es in Stibmethyl um; die nämliche Zersetzung bewirkt auch Antimonkalium. Es verhält sich dem Jodkalium ähnlich, löst beispielsweise Quecksilberjodid, und wird von Silberoxyd in eine Base umgewandelt:

Tetramethylstiboniumoxyd $(H_3C)_3Sb\binom{CH_3}{OH}$. Landolt. J. P. LII. 187. LVII. 134.

Von Landolt als Anhydrid beschrieben, ist merkwürdigerweise zum Theil unzersetzt flüchtig, während starke Hitze es in Stibmethyl und Antimonoxyd überführt. Verhält sich als starke, dem Kali analoge Base, löst beispielsweise Schwefel. Giebt mit Säuren eine Salzreihe, wovon hier nur angeführt werden mag, dass der vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellte Schwefelkörper: $(H_3C)_4Sb.S.Sb(CH_3)_4$ unzersetzt flüchtig ist.

D. $(H_3C)_3Sb(CH_3)_2$. Buckton. l. c.

Sp. 96 — 100°. Bildet sich bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Stibmethyljodid als unzersetzt flüchtiger Körper.

Betrachtungen über die Antimonderivate.

Wo sich beim Stickstoff, Phosphor und Arsen die Wirkung der supplementären Valenzen allmälig stärker ausprägte, hat sie beim Antimon ihr Maximum erreicht. Bei ersterer Körperreihe war kein einziges Derivat, dessen Existenz von dieser pentavalenten Natur bedingt wurde, unzersetzt flüchtig; hier machen mehrere in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Es sei noch bemerkt, wovon es herrührt, dass bis vor einiger Zeit die Existenz in Dampfform als die Bedingung für eigentliche chemische Verbindung betrachtet wurde, und dadurch eine scharfe Grenze zwischen Molekular- und Atomverbindungen gezogen schien. Wenn ein Derivat durch die Wirkung von schwachen Affinitäten bedingt ist und somit in Dissociation verkehrt, muss diese theilweise Zersetzung, mag sie nun in Flüssigkeit oder fester Form gering sein, beim Uebergang in Dampf ganz scharf auf einmal hervortreten. Wie sich beim Methylalkohol Wasser gegenüber ergab, ist die Dissociation durch eine Gleichung: $c_1 y = c_2 \frac{(1 - y)(p - n y)}{V}$ bedingt, somit muss bei Zunahme vom Gesammtraum (V) die gebundene Menge (y) kleiner werden, und ersteres findet gerade bei Dampfbildung in hohem Grade statt; die Ueberführung in Dampf ist daher ein ausgezeichnetes Mittel, um etwa vorhandene Zersetzung klar nachzuweisen, nicht aber um eine Bindung specieller Art (Molekularbindung etwa) zu erforschen.

Das Studium der Antimonderivate hat sich auf die schon stark mit Methyl gesättigte Reihe beschränkt, und dies kennzeichnet den eigenthümlichen Charakter dieses Elementes, genannte Gruppe fest zurückzuhalten; nur in einem Falle war Loslösung von Methyl beobachtet, Chlor selbst ist aber beim Trimethylstibinchlorid unfähig, diese Gruppe wegzunehmen. Dasselbe spricht sich

scharf aus in der Existenz des Pentamethylderivats und dessen unzersetzter Flüchtigkeit.

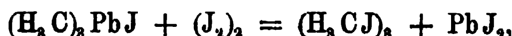
Hiermit ist diejenige Körpergruppe erledigt, welche als Methylderivate betrachtet wurde, worin das direct an Kohlenstoff gebundene Element sich im Allgemeinen als dreiatomiges verhält.

D. Vierte Gruppe: $H_3C.R$. In R ist das direct am Kohlenstoff gebundene Element im Allgemeinen vierwerthig, somit wird $H_3C.Si(\overset{'''}{X})$ das Gesammtsymbol.

In erster Linie stellen sich die Bleiderivate: $H_3C.Pb(\overset{'''}{X})$.

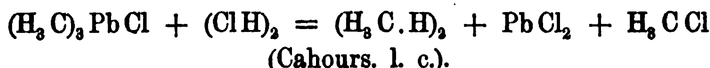
A. $H_3C.Pb{(CH_3)_2 \atop J}$. Cahours. A. P. (3) LXII. 257.

Unzersetzt flüchtiger krystallinischer Körper, der von Jod in Jodblei umgewandelt wird:



$$(H_3C)_3PbJ + (J_2)_2 = (H_3CJ)_3 + PbJ_2,$$

gleichfalls ist die Brom- und Chlorverbindung bekannt, welche letztere von Chlorwasserstoff zersetzt wird wie das Jodid von Jod:



$$(H_3C)_3PbCl + (ClH)_2 = (H_3C.H)_2 + PbCl_2 + H_3CCl$$

(Cahours. l. c.).

$(H_3C)_3Pb.OH$. Cahours. l. c.

Aus dem Jodid durch Alkalien erhalten, verhält es sich als mit Wasserdampf flüchtige Base, die mit Wasserstoffsäuren obige Halogenderivate, mit anderen Säuren Salze giebt.

B. $(H_3C)_4Pb$. Cahours. l. c.

D. 9,52—9,66 (Rechnung 9,25) (Butlerow. S. C. V. 582). Sp. 110° (Butlerow; nach Cahours 160°). S. 2,034. A. 0,004137 (Butlerow). Bildet sich aus Bleinatrium und Jodmethyl oder Chlorblei und Zinkmethyl. Von Chlor und Jod, Bromwasserstoff und Salzsäure wird es in obige Halogenderivate über-

geführt. Nach Cahours wäre auch Sauerstoff fähig, Methylgruppen zu entführen, was jedoch von Butlerow nicht bestätigt wurde.

In zweiter Linie stellen sich die Zinnderivate: $H_3C.Sn(\overset{III}{X})$.

A. $(H_3C)_2Sn = Sn(CH_3)_2$. Cahours. A. P. (3) LVIII. 5.

Bildet sich aus Jodmethyl und Zinnnatrium.

$(H_3C)_2SnJ_2$. Cahours. l. c.

Sp. 228°. Sm. 30°. S. 2,872 bei 22°. Bildet sich aus Zinn und Jodmethyl (Cahours, Riche. C. r. XXXVI. 1001. Frankland. P. T. 1852. 417).

$(H_3C)_2SnBr_2$ bildet sich aus obigem Körper durch Bromwasserstoff. S. g. 208—210 (Cahours. l. c.).

$(H_3C)_2SnCl_2$. Cahours. l. c.

D. 7,731 (Rechnung 7,572). Sp. 188—190°. Bildet sich aus dem Jodderivate durch Salzsäure.

$(H_3C)_2SnO$. Cahours. l. c.

Entsteht aus obigem Jodid vermittelst Ammoniak; verhält sich als Base dieser Halogenderivate, wird somit von Chlor- und Bromwasserstoff (auch Phosphorchlorid) darin umgewandelt und giebt mit anderen Säuren Salze.

B. $(H_3C)_3SnJ$. (Cahours. l. c.)

D. 10,325 (Rechnung 10,017). Sp. 188 — 190°. S. 2,155 bei 18° (Frankland. l. c.).

Bildet sich aus Zinn und Jodmethyl; auch die entsprechende Brom- und Chlorverbindung wurde dargestellt.

$(H_3C)_3SnOH$. (Cahours. l. c.)

Bildet sich aus der Jodverbindung und Kali; merkwürdig ist die Bildung vermittelst desselben Agens und des beschriebenen Oxyds $(H_3C)_2SnO$; hier findet, wahrscheinlich wie in der Kakodylreihe, eine Umwandlung von Methylgruppen unter vorübergehender Methanbildung statt:



$$1)\ (H_3C)_2SnO + 2KOH = (H_4C)_2 + SnO_3K_2$$



$$2)\ (H_3C)_2SnO + CH_4 = (H_3C)_2Sn\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}.$$

C. $(H_3C)_4Sn$. Cahours. l. c.

Sp. 140—145°. Bildet sich vermittelst Zinnnatrium und Jodmethyl, ebenfalls aus den angeführten Jodverbindungen $(H_3C)_2SnJ_2$ und $(H_3C)_3SnJ$ vermittelst Zinkmethyl (Cahours. A. C. LXII. 273). Jod entnimmt es Methyl unter Rückbildung von $(H_3C)_3SnJ$.

In dritter Linie stellen sich die Siliciumderivate: $(H_3C)Si(\overset{'''}{X})$.

A. Silicoessigsäure $\left(H_3C . Si{}^{O}_{OH}\right)$. Ladenburg. B. B. VI. 1029.

Löst sich in Alkalien, verhält sich somit als Säure.

B. Siliciummethyl $\left((H_3C)_4Si\right)$. Friedel Crafts. A. P. (4) XIX. 334.

D. 3,058 (Rechnung 3,045) Sp. 30—31°. Bildet sich aus Chlorsilicium und Zink- oder Quecksilbermethyl.

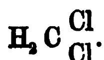
Hiermit schliesst die erste Gruppe, die Derivate: $H_3C.R$, die Methylkörper. Das Verhalten des Methyls, somit dasjenige eines Kohlenstoffatoms, dessen drei Valenzen von Wasserstoff gesättigt sind, ist ein ausgeprägt positives, ein ganz wasserstoffähnliches; man hat nur die Betrachtungen von jeder Körpergruppe zusammenzufassen, um hiervon gänzlich überzeugt zu sein. Mit den negativen Elementen Chlor, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff u. s. w. entstanden Körper, in denen fast die Bildung mit Kohlenstoff nicht loszureissen war, allmälig verschwand dies beim Arsen u. s. w., bis beim positiven Zink jede Gelegenheit zur Zersetzung erfasst wurde. Kurz möchte ich als Gesammtresultat aufstellen: Der Kohlenstoff hat im Methyl den Charakter des Wasserstoffs, woran er gebunden ist.

III. Methylenderivate, $\overset{\prime\prime}{R}.CH_2$.

Im ursprünglichen Methan sind zwei Wasserstoffatome ersetzt; man kann diese Reihe somit die der Methylenderivate nennen. Die gewählte Eintheilung gründet sich wieder ganz auf die Natur der gebundenen Gruppen $\overset{\prime\prime}{R}$, und zwar in folgender Weise:

Die Eintheilung der Methylderivate führte zur Unterscheidung von vier Reihen, A, B, C, D, je nachdem das direct dem Kohlenstoff angelegte Element ein-, zwei-, drei- oder vierwerthig war. Hier sind von fremden Elementen zwei Valenzen gesättigt, erhält man somit zehn Reihen:

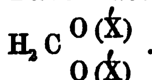
1. Beide Valenzen sind an einwerthige Elemente gebunden:



$H_2C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$.

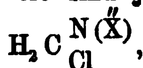
2. Sie sind je eine an ein- und zweiwerthige Elemente gebunden: $H_2C\begin{matrix}O(\overset{\prime}{X})\\Cl\end{matrix}$.

3. Beide haben sich zweiatomigen Elementen angelegt:



$H_2C\begin{matrix}O(\overset{\prime}{X})\\O(\overset{\prime}{X})\end{matrix}$.

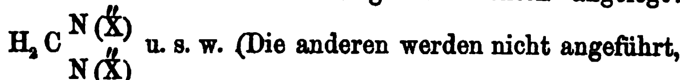
4. Sie sind je eine an ein- und dreiwerthige gebunden:



$H_2C\begin{matrix}N(\overset{\prime\prime}{X})\\Cl\end{matrix}$,

5. an zwei- und dreiwerthige Elemente gebunden: $H_2C\begin{matrix}N(\overset{\prime\prime}{X})\\O(\overset{\prime}{X})\end{matrix}$.

6. Beide haben sich dreiwerthigen Elementen angelegt:



$H_2C\begin{matrix}N(\overset{\prime\prime}{X})\\N(\overset{\prime\prime}{X})\end{matrix}$ u. s. w. (Die anderen werden nicht angeführt, weil die Repräsentanten davon in dieser Reihe fehlen.)

In dieser Weise ist das Einfachere dem Zusammengesetzten wieder möglichst vorangestellt. Wo in der ersten Abtheilung die Rolle der Methylgruppe, die Rolle des Kohlenstoffes, den meist verschiedenen Elementen gegenüber hervortrat, handelt es sich hier um diejenige der einfach substituirten Methylgruppe

$H_2(X)C$, somit um die Folge der den Wasserstoff ersetzenden Gruppe (X) auf die Natur des Kohlenstoffs; das ist zunächst die Wichtigkeit dieser Körperreihe. Sodann aber öffnet sich hier ein zweiter Gesichtspunkt: wo früher nur die substituirenden Gruppen ($\overset{\prime}{R}$) zur Kenntniss gebracht wurden, handelt es sich in dieser Abtheilung auch um die gegenseitige Wirkung dieser Gruppen auf einander, da ja jetzt deren zwei sich dem Kohlenstoff angelegt haben.

Als Einleitung sei hier kurz der Körper erwähnt, der dieser Reihe $H_2C(\overset{\prime\prime}{R})$ angehört und zwar den bestimmten Fall $(\overset{\prime\prime}{R}) = 0$ darbietet, das Methylen also an und für sich. Als noch der Valenzlehre nicht diejenige Wichtigkeit beigelegt wurde, die sie nachher erhielt, war Methylen das natürlich erste Glied einer Kohlenwasserstoffreihe, die schon alt bekannte Körper zählte; sehr verschiedene Versuche wurden angestellt, durch Erhaltung des Methylens dieselbe zu vervollständigen. Als jedoch die Theorie der constanten Valenz in den Vordergrund trat, schienen derartige Versuche zwecklos und überflüssig; wo aber jetzt wieder gerade diese Lehre in obiger Form etwas zurückgetreten ist, sich allmälig in diejenige der Atomverkettung umwandelt und dadurch die Wechselvalenz ihre feste Begründung und Ursache zu finden scheint, ist es lohnend, die Ergebnisse derartiger Versuche zusammenzustellen, und wird der bestimmte Nachweis der Nichtexistenzfähigkeit vom Methylen dem Kohlenoxyd gegenüber eine wichtige Thatsache. Deshalb sind die Versuche, diesen Körper darzustellen, etwas eingehend angeführt.

1. Eine erste Reihe von Versuchen wählte sich Körper der Gesammtformel: $H_2C\begin{matrix}H\\ \overset{\prime}{(X)}\end{matrix}$, somit Methylderivate und benutzte die Affinität von der Gruppe $(\overset{\prime}{X})$ zum Wasserstoff, um, unterstützt von anderen Agentien, dieselbe als $(\overset{\prime}{X})H$ austreten zu lassen und H_2C, also Methylen, zu erhalten:



$$H_3C(\overset{\prime}{X}) = H_2C + (\overset{\prime}{X}).H;$$

dazu Folgendes:

a. Dumas und Péligot (A. P. (3) LVIII. 28) versuchten das Chlormethyl durch Hitze zu zersetzen:



$$H_3CCl = H_2C + HCl.$$

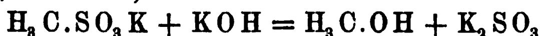
Sie meinten dabei wirklich Methylen erhalten zu haben, untersuchten es jedoch nicht eingehend, da die Existenz eines derartigen Körpers damals nichts Auffälliges hatte. Nachher wurden diese Versuche, jedoch ohne das nämliche Resultat, von Berthelot wiederholt (A. P. (3) XLIV. 348), ebenfalls von Perrot (A. P. (3) XLIX. 94).

b. Derartige Versuche wurden sodann mit Methylalkohol ausgeführt in dem durch folgende Formel gegebenen Sinne:



$$H_3COH = H_2C + HOH.$$

Regnault versuchte diese Wirkung durch Schwefelsäure hervorzurufen, jedoch ohne Erfolg (A. P. (2) LXXI. 396). Berthelot erhielt ebenfalls ein negatives Resultat beim Erhitzen von Methylsulfonsaurem Kali mit Kali; der sich bildende Methylalkohol könnte unter diesen Umständen Wasser verloren haben (A. P. (4) XIX. 431):



$$H_3C.SO_3K + KOH = H_3C.OH + K_2SO_3$$

Hofmann versuchte dasselbe durch Erhitzen von Tetramethylammoniumhydroxyd, ebenfalls ohne Erfolg (A. P. (3) XXXIII. 147):



$$(H_3C)_4N.OH = (H_3C)_3N + H_3C.OH$$

2. In zweiter Linie versuchte man Körpern der Gesammtformel: $H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{x}{y}$, somit Methylenderivaten, die Gruppen x und y zu entziehen. So versuchte Butlerow vermittelst Kupfer dem Jodmethyl die Halogene zu entnehmen, gleichfalls ohne Methylen zu erhalten (C. r. LIII. 247).

Sämmtliche Reactionen, wenn dazu fähig, wählen sich einen anderen Vorgang oder wo die Methylenbildung nicht umgangen werden kann, bildet sich statt desselben Aethylen, und dies gerade ist die sicherste Stütze seiner Nichtexistenzfähigkeit. Vielleicht ist dies auch der Grund der Aethylenbildung in ein Paar Fällen, die sich sonst schwierig deuten lassen, und zwar beim Erhitzen von Chloroform (Berthelot. A. P. (3) LI. 48) oder

Bromoform (Hermann. A. C. XCV. 211) in alkoholischer Kalilauge; es mag hierbei zuerst Reduction zu Chlor- und Brommethyl, dann sofort Entziehung von Chlor- und Bromwasserstoff stattgefunden haben.

---

1. Erste Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$. $\overset{''}{R}$ sind zwei einatomige Elemente, somit: $H_2C{Cl \atop Cl}$.

A. Chlormethylen (H_2CCl_2). Regnault. A. P. (2) LXXI. 377.

D. 2,979 (Rechnung 2,941) Sp. 40—41° (Butlerow. A. C. CXI. 251). S. 1,3604. A. 0,00137 (Perkins. Chem. News. XVIII. 106; Chem. Soc. J. (2) VII. 260). Bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl, wird von Wasserstoff in stat. nasc. in Methan umgewandelt (Perkins. l. c.).

B. Brommethylen (H_2CBr_2). Butlerow. A. C. CXI. 251. Nicht näher untersuchte Flüssigkeit.

C. Jodmethylen (H_2CJ_2). Bruning. A. C. CIV. 187.

D. 9,55 (Rechnung 9,3728). Sp. 181° (Butlerow. C. r. XLVI. 595). Sm. 5°. S. 3,342 bei 8°. A. 0,0008753 (Butlerow. A. C. CXI. 251).

Reduction mit Natriumamalgam führt es in Methan um (Butlerow. C. r. LIII. 247). Mit Chlor wird es in Chlormethylen umgewandelt (Butlerow. A. C. CXI. 251); Perkins zeigte, dass der so erhaltene Körper mit demjenigen aus Chlormethyl identisch ist. (Chem. Soc. J. (2). VII. 260.) Brom führt es in Brommethylen über (Butlerow. l. c.). Es zersetzt sich am Sonnenlichte unter Ausscheidung von Jod.

---

2. Zweite Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$; worin der Kohlenstoff theilweise an zwei-, theilweise an einatomige Elemente gebunden ist: $H_2C{O(\overset{''}{X}) \atop Cl}$.

A. Chlormethyläther $\left(H_2C{}^{OCH_3}_{Cl}\right)$. Friedel. S. C. XXIV. 161.

Sp. 59°,7 bei 0,789 Mr. (Friedel. C. r. LXXXIV. 247). Bildet sich aus Chlor und Methyläther.

Bichlormethyläther $\left(H_2C{}^{OCH_2Cl}_{Cl}\right)$. Regnault. A. P. (2) LXXI. 396.

D. 3,77—4,047 (Rechnung 3,979). Sp. 105°. S. 1,318 bei 20°.

Bildet sich gleichfalls aus Chlor und Methyläther.

Wichtig ist es, für die oben angeführte Kenntniss der Gruppeneinwirkung hier anzuführen, dass alle Versuche, um den einfachen Körper $H_2C{}^{OH}_{Cl}$ oder etwa das analoge Bromderivat zu erhalten, misslungen sind. Der einfach dazu führende Weg, Einwirkung dieser Halogene auf Methylalkohol (Bouis. A. P. (3) XXI. 111, Cloez. C. r. LIII. 1120, Städeler. A. C. CXI. 303, Riche. A. C. CXII. 323), ergab andere Körper.

Hieraus lässt sich schliessen, dass ein derartiges Product zusammenfallen würde nach der Geichung: $H_2C{}^{OH}_{Cl} = H_2CO + HCl$. Dieses Zusammenfallen wird bedingt durch die Affinität des Chlors zum Wasserstoff; wichtig wäre es in dieser Hinsicht, zu versuchen, ob möglicherweise das Jodderivat existenzfähig sei, wofür dieser Grund des Zersetzens nicht mehr da ist. Merkwürdig ist es obendrein, dass, wenn der Wasserstoff in der Hydroxylgruppe durch Methyl und gechlortes Methyl ersetzt ist, existenzfähige Körper entstehen.

B. $H_2C{}^{SH}_{Br}$. Cahours. C. r. XXII. 362.

Dieser Körper wurde bei Einwirkung von Brom auf Methylmercaptan erhalten; da er aber nicht eingehend untersucht wurde, lässt sich die Constitution schwierig mit Bestimmtheit deuten. Der Uebereinstimmung des Schwefels mit Sauerstoff gemäss liess sich hier vielleicht die Nichtexistenzfähigkeit eines

derartigen Körpers erwarten. Es könnte ihm somit die Constitution H_3CSBr zukommen und wäre dann Regnault's Product aus Chlor und Methyldisulfid (H_3CSSCH_3) vielleicht an die Seite zu stellen (A. P. (2). LXXI. 396).



$H_2C{}^{SCH_2Cl}_{Cl}$. Riche. C. r. XXXIX. 910.

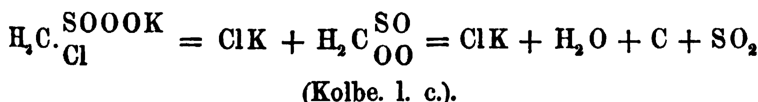
Flüssigkeit, die sich aus Schwefelmethyl vermittelst Chlor bildet.



Chlormethylsulfonsäure $H_2C{}^{SOOOH}_{Cl}$. Kolbe. A. C. LIV. 168.

Starke, stabile einbasische Säure, die sich durch Wasserstoff in stat. nasc. in Methylsulfonsäure überführen lässt.

Die Stabilität dieser Säure ist für die Kenntniss der Gruppeneinwirkung von Bedeutung. Man könnte ja, obigen Bemerkungen gemäss, ein Zerfallen erwarten, wie es durch die Formel: $H_2C.{}^{SOOOH}_{Cl} = H_2C{}^{SO}_{OO} + ClH$ ausgedrückt wird. Diese Zersetzung, etwa bedingt durch die Affinität des Chlors zum Wasserstoff, liesse sich vielleicht noch eher bei Salzen, wie $H_2C{}^{SOOOK}_{Cl}$ erwarten, wo es sich um die Affinität von Chlor zum Kalium handelt. Die Salze zersetzen sich jedoch ebensowenig, nur in höherer Temperatur tritt eine derartige Zersetzung ein, die aber sofort tiefer geht, nicht etwa beim Körper $H_2C{}^{SO}_{OO}$ aufhört:



$$H_2C.{}^{SOOOK}_{Cl} = ClK + H_2C{}^{SO}_{OO} = ClK + H_2O + C + SO_2$$

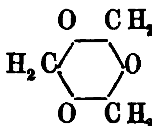
(Kolbe. l. c.).

---

3. **Dritte Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$, worin beide Kohlenstoffvalenzen von zweiatomigen Elementen gesättigt sind, somit $H_2C{}^{O(\overset{'}{X})}_{O(\overset{'}{X})}$ oder H_2CO.**

A. Trioxymethylen. $(H_2CO)_3$. Butlerow. A. C. CXI. 242. D. 1,016—1,063 (Rechnung 3 × 1,038). Hofmann B. B. II. 152.

Da der Körper fest ist und einen Siede- und Schmelzpunkt von 157° hat, ist er zweifelsohne in diesem Zustande nicht, was er in Dampf ist: H_2CO, sondern ein Polimerisations-Product davon: $(H_2CO)_n$, das bei Dampfbildung in Moleküle von obiger Zusammensetzung gespalten wird. Ganz dieser Annahme gemäss fand Hofmann, dass die Condensation eine verhältnissmässig grosse Zeitdauer erfordert (etwa 48 Stunden); man hätte hier somit eine schöne Gelegenheit, um den Reactionsvorgang in Function der Zeit zu studiren. Nachher wird angegeben werden, weshalb für die Zahl der gebundenen Moleküle drei angenommen wird; hier sei nur erwähnt, dass beistehendes Symbol dann die einfachste Vorstellung der Constitution wird.

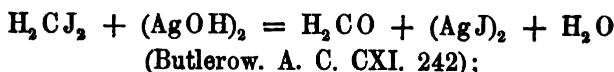


Es bildet sich bei Oxydation von Methylalkohol:



$$H_3C.OH + O = H_2O + H_2CO$$

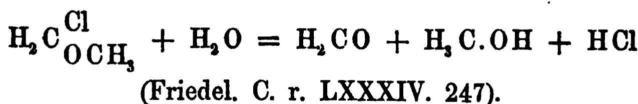
(Hofmann. Monatsbericht der Berl. Akad. 1869. 665; Volhardt. C. P. CLXXVI. 128; Calvert. C. r. LXIV. 1247); bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Jodmethylen:



$$H_2CJ_2 + (AgOH)_2 = H_2CO + (AgJ)_2 + H_2O$$

(Butlerow. A. C. CXI. 242);

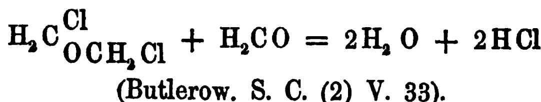
bei Einwirkung von Wasser auf Chlormethyläther:



$$H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCH_3} + H_2O = H_2CO + H_3C.OH + HCl$$

(Friedel. C. r. LXXXIV. 247).

Schliesslich bei Einwirkung von Wasser auf Bichlormethyläther:



$$H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCH_2Cl} + H_2CO = 2H_2O + 2HCl$$

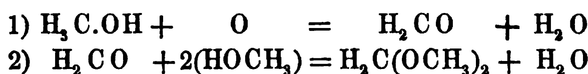
(Butlerow. S. C. (2) V. 33).

Von Jodphosphor wird es in Jodmethylen umgebildet, d. h. der Sauerstoff wird von Jod zersetzt und das dreifache Molekül fällt auseinander, wohl ein Beweis für die Annahme, welcher oben-

gewählte Constitutionsformel zu Grunde liegt, dass namentlich der Sauerstoff die Bindung der Methylgruppen vermittelt (Butlerow. l. c.). Von Wasserstoff in stat. nasc. wird es schliesslich wieder in Methylalkohol übergeführt (Lieben, Rossi B. B. IV. 416; Linnemann. A. C. CLVII. 119).

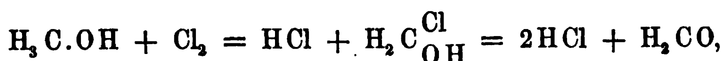
Methylal $\left(H_2C\begin{smallmatrix}OCH_3\\OCH_3\end{smallmatrix}\right)$. Kaue. A. C. XIX. 175.

D. 2,625 (Rechnung 2,641) (Malaguti. A. P. (2) LXX. 390) Sp. 42° bei 0,7615 Mr. S. 0,8551. Es bildet sich bei Oxydation von Methylalkohol, wahrscheinlich in zwei Vorgängen:



$$1)\ H_3C.OH + O = H_2CO + H_2O$$
$$2)\ H_2CO + 2(HOCH_3) = H_2C(OCH_3)_2 + H_2O$$

so erhielt Gregory es daraus vermittelst Braunstein und Schwefelsäure (siehe auch Malaguti. l. c., Dumas, Péligot. l. c.), Renard vermittelst Elektrolyse (C. r. LXXX. 236). Es sei hier noch angeführt, dass die Körper C_2H_3ClO und C_2HCl_3O (Parachloralid), somit C_2HBr_3O (Parabromalid), welche Riche (A. C. CXII. 323) und andere (Bouis, Cloëz, Städeler. l. c.) bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Methylalkohol erhielten, vielleicht substituirte Methylale sind, etwa $C_3H_6Cl_2O_2$, $C_3H_2Cl_6O_2$ u. s. w.; die Einwirkung dieser Halogenen wäre demnach zunächst, wie schon vermuthet, folgender Art:



$$H_3C.OH + Cl_2 = HCl + H_2C\begin{smallmatrix}Cl\\OH\end{smallmatrix} = 2HCl + H_2CO,$$

falls hier keine Substitutionsproducte vom Aceton vorliegen.

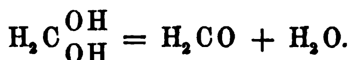


$H_2C\begin{smallmatrix}OSO_3H\\OSO_3H\end{smallmatrix}$. Henry. B. B. VI. 741.

Nicht eingehend untersuchte Flüssigkeit, die sich mit Wasser in Trioxymethylen umbildet.

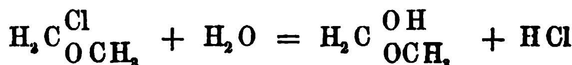
Wichtig ist es hier, einige Reactionen näher zu betrachten, zunächst um die Gruppeneinwirkungen kennen zu lernen. Das einfachste Glied dieser Körperreihe: $H_2C\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$ (Methylenalkohol) besteht nicht und wurde nicht erhalten, wiewohl mehrere Versuche dazu angestellt wurden. Wie sich ja aus Methan (CH_4)

durch Oxydation Methylalkohol ($H_3C.OH$) bildet, konnte man bei Oxydation des letzteren den Körper $H_2C(OH)_2$ erwarten, jedoch entsteht nur H_2CO. Wo im Allgemeinen feuchtes Silberoxyd Halogene in Hydroxyl umwandelt und man somit bei Einwirkung davon auf H_2CJ_2 nur $H_2C{}^{OH}_{OH}$ erwarten würde, bildet sich H_2CO; wo sich $H_3C.OSO_3H$ mit Wasser zu H_3COH umsetzt, erfolgt bei Einwirkung auf $H_2C{}^{OSO_3H}_{OSO_3H}$ nicht Bildung von $H_2C{}^{OH}_{OH}$, sondern nur von H_2CO. Kurz, Butlerow stellte zahlreiche Versuche an, den Methylenalkohol zu erhalten, (A. C. CXI. 242), stiess jedoch immer auf sein Anhydrid Methylenoxyd. Man ist also genöthigt, anzunehmen, dass hier an demselben Kohlenstoffatom zwei Hydroxylgruppen nicht nebeneinander bestehen können, sondern auf einander unter Wasserbildung einwirken:

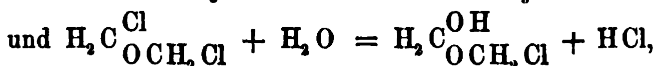


$$H_2C{}^{OH}_{OH} = H_2CO + H_2O.$$

Auch die Versuche, um einen Körper $H_2C{}^{OH}_{OCH_3}$ oder $H_2C{}^{OH}_{OCH_2Cl}$, somit einen Methylalkohol zu erhalten, worin einer der Hydroxylwasserstoffe ersetzt ist, scheiterten; weder Butlerow noch Friedel erhielten es bei Einwirkung von Wasser auf ein- und zweifach gechlorten Methyläther, wo es sich doch einfach nach folgender Gleichung bilden konnte:

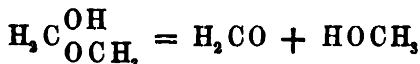


$$H_2C{}^{Cl}_{OCH_3} + H_2O = H_2C{}^{OH}_{OCH_3} + HCl$$

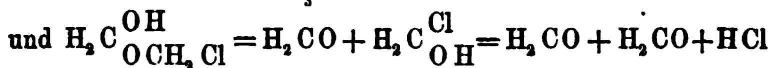


$$\text{und } H_2C{}^{Cl}_{OCH_2Cl} + H_2O = H_2C{}^{OH}_{OCH_2Cl} + HCl,$$

sofort schreitet die Zersetzung weiter:



$$H_2C{}^{OH}_{OCH_3} = H_2CO + HOCH_3$$



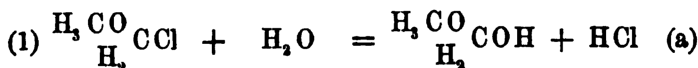
$$\text{und } H_2C{}^{OH}_{OCH_2Cl} = H_2CO + H_2C{}^{Cl}_{OH} = H_2CO + H_2CO + HCl$$

(letzteres also ein neues Beispiel von Einwirkung des Hydroxyls

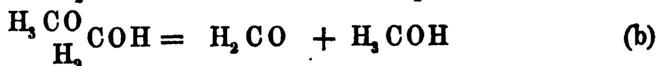
auf Chlor). Als zweite Folge liess sich somit aufstellen, dass hier zwei Hydroxylgruppen, bei deren einer der Wasserstoff von anderen Gruppen verdrängt ist, auch neben einander an demselben Kohlenstoffatom gegenseitig einwirken nach der Formel: $H_2C{}^{OH}_{OX} = H_2CO + XOH$. Nur wenn beide Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen ersetzt sind (Körper $H_2C{}^{OX}_{OY}$), entstehen existenzfähige Verbindungen, wie durch $H_2C{}^{OCH_3}_{OCH_3}$ und $H_2C{}^{OSO_3H}_{OSO_3H}$ dargethan wird.

Das Gesammtverhalten liesse sich somit dahin bezeichnen, dass der Wasserstoff des Hydroxyls eine gewisse Neigung hat, sich mit einer am nämlichen Kohlenstoffatome gebundenen Hydroxyl-, oder allgemein $O\acute{X}$-gruppe in Form von $HO\acute{X}$ loszureissen. Wird jedoch der leichte Wasserstoff von schwereren Gruppen ersetzt, so geht diese Neigung verloren, als wäre die Beweglichkeit des Wasserstoffs die Ursache vom ganzen Vorgang. Hierauf lässt sich auch die früher erwähnte Zersetzung $H_2C{}^{OH}_{Cl} = H_2CO + HCl$ zurückführen, auch sie bleibt in den Körpern $H_2C{}^{OX}_{Cl}$ aus.

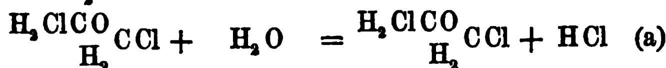
In zweiter Linie sei noch auf die eigenthümliche Affinitätsänderung hingewiesen, die der Kohlenstoff schon jetzt durch Bindung an verschiedenen Gruppen erfahren hat. Die Umwandlung von den gechlorten Methyläthern durch Wasser lässt sich zweiartig deuten:



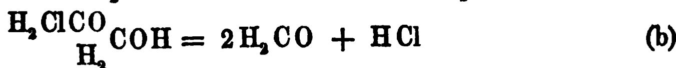
(1) $H_3CO\underset{H_2}{}CCl + H_2O = H_3CO\underset{H_2}{}COH + HCl$ (a)



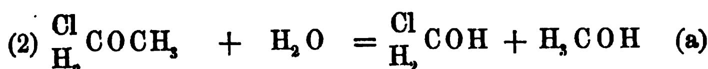
$H_3CO\underset{H_2}{}COH = H_2CO + H_3COH$ (b)



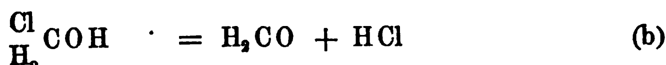
$H_2ClCO\underset{H_2}{}CCl + H_2O = H_2ClCO\underset{H_2}{}CCl + HCl$ (a)



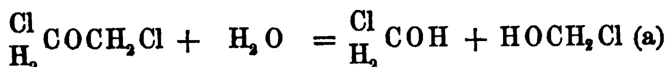
$H_2ClCO\underset{H_2}{}COH = 2H_2CO + HCl$ (b)



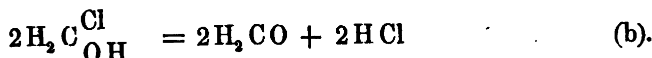
$$(2)\ {}^{Cl}_{H_2}COCH_3 + H_2O = {}^{Cl}_{H_2}COH + H_3COH \quad (a)$$



$$ {}^{Cl}_{H_2}COH = H_2CO + HCl \quad (b)$$

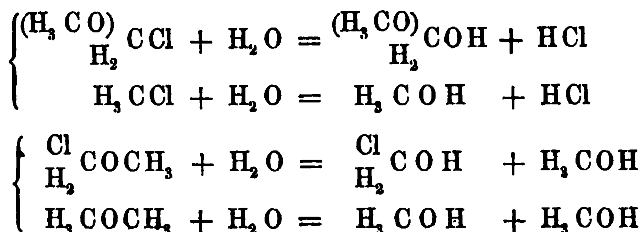


$$ {}^{Cl}_{H_2}COCH_2Cl + H_2O = {}^{Cl}_{H_2}COH + HOCH_2Cl \quad (a)$$



$$2H_2C^{Cl}_{OH} = 2H_2CO + 2HCl \quad (b).$$

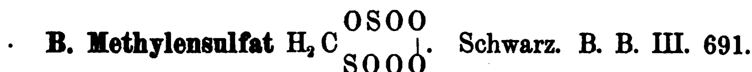
Wenn man jetzt betrachtet, dass (1) und (2) a die Zersetzung von Chlormethyl, (1) und (2) b diejenige von Methyloxyd durch Wasser vergleichbar sind:



$$\begin{cases} {}^{(H_3CO)}_{H_2}CCl + H_2O = {}^{(H_3CO)}_{H_2}COH + HCl \\ H_3CCl + H_2O = H_3COH + HCl \end{cases}$$

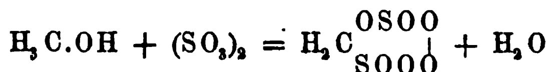
$$\begin{cases} {}^{Cl}_{H_2}COCH_3 + H_2O = {}^{Cl}_{H_2}COH + H_3COH \\ H_3COCH_3 + H_2O = H_3COH + H_3COH \end{cases}$$

dann ist Folgendes klar: die Zersetzung von Chlormethyl und Methyloxyd durch Wasser, welche nicht oder nur äusserst schwierig stattfindet, geht leicht vor sich, wenn ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch H_3CO oder Cl ersetzt ist: die Natur der Kohlenstoffaffinität hat eine Aenderung erfahren. Derartige Thatsachen, wovon das Studium für die Kenntniss der Kohlenstoffchemie von so hoher Wichtigkeit ist, werde ich schliesslich zusammenfassen, um die darin herrschende Gesetzmässigkeit in den Vordergrund zu stellen.



B. Methylensulfat $H_2C\begin{smallmatrix}OSOO\\ \vert \\ SOOO\end{smallmatrix}$. Schwarz. B. B. III. 691.

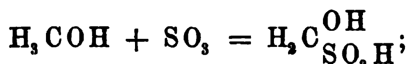
Krystallinischer, nicht genau untersuchter Körper, der sich aus Methylalkohol und Schwefelsäureanhydrid bildet:



$$H_3C.OH + (SO_3)_2 = H_2C\begin{smallmatrix}OSOO\\ \vert \\ SOOO\end{smallmatrix} + H_2O$$

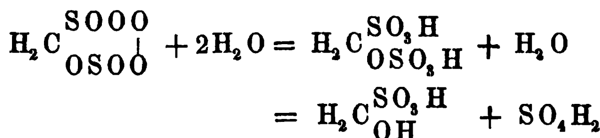
Oxymethansulfonsäure $\left(H_2C{}^{OH}_{SOOOH}\right)$. Müller. B. B. VI. 1031.

Bildet sich aus Methylalkohol vermittelst Schwefelsäureanhydrid:



$$H_3COH + SO_3 = H_2C{}^{OH}_{SO_3H};$$

jedenfalls war es die Säure, welche Schwarz beim Zusammenbringen seines Methylensulfats mit Wasser erhielt:



$$H_2C{}^{SOOO}_{OSOO} + 2H_2O = H_2C{}^{SO_3H}_{OSO_3H} + H_2O$$
$$= H_2C{}^{SO_3H}_{OH} + SO_4H_2$$

Einbasische Säure, wovon einige Salze beschrieben wurden (Müller. l. c.).

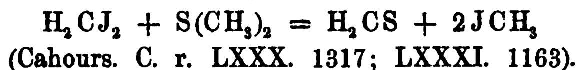
Hier sei noch der Körper angeführt, den Jazukowitsch (Z. f. Ch. (2) VII. 235) aus Chlormethylsulfonsäure und Kali erhielt; seine Formel $H_2CSO_2O_2K_2$ lenkt die Gedanken sofort auf Existenz von etwa: $H_2C{}^{OK}_{SO_3K}$; die leichte Zersetzbarkeit der zu Grunde liegenden Säure steht hiermit jedoch in Widerspruch.

C. **Methylensulfid** $(H_2CS)_3$. Husemann. A. C. CXXVI. 293. D. 4,982—5,063 (Rechnung 4,7748) Hofmann. B. B. III. 586. Sm. 216° (Husemann), bereits bei niederer Temperatur flüchtig. Bildet sich aus Jodmethylen und Schwefelnatrium (Husemann):



$$H_2CJ_2 + SNa_2 = 2NaJ + H_2CS.$$

Ganz eigenthümlich ist der doppelte Umtausch von Jodmethylen und Schwefelmethyl:



$$H_2CJ_2 + S(CH_3)_2 = H_2CS + 2JCH_3$$

(Cahours. C. r. LXXX. 1317; LXXXI. 1163).

Entsteht ebenfalls aus Methylenoxyd und Schwefelwasserstoff (Hofmann. Monatsber. der Berl. Akad. 1869. 665):



$$H_2CO + H_2S = H_2CS + H_2O;$$

wasserentziehende Mittel, Salzsäure, erleichtern die Reaction,

Durch Reduction mit Wasserstoff in st. n. verwandelt es sich in Methan (Hofmann. B. B. I. 179); vermittelst Silbersulfat, -borat oder -oxyd in Methylenoxyd.

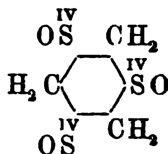
Gerade diese doppelte Beziehung zu letzterem Körper war für dessen Constitutionsermittelung, die wegen Zerfall des Oxyds in Dampfform erschwert wurde, bestimmend.

Molekularverbindungen von Methylensulfid.

$(H_2CS)_3 AgNO_3$ (Hofmann. B. B. II. 157; Girard. l. c. ($+ H_2O$)).
$(H_2CS)_3 (AgNO_3)_2 + {}^3/_4 H_2O$ (Girard. l. c.).
$2(H_2CS)_3 PtCl_4$ (Girard, Hofmann. l. c.),
$2(H_2CS)_3 PtCl_2$ (Hofmann. l. c.).
$(H_2CS)_3 HgCl_2$ (Girard. l. c.), auch Goldchlorid giebt derartiges.

Merkwürdig ist, dass schon, bevor die Dampfdichtebestimmung ausgeführt, die Existenz dieser Verbindungen Hofmann zur Annahme der trimolekularen Constitution führte.

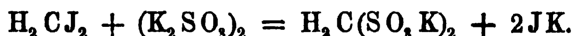
Das Auftreten dieser Molekularverbindungen zeigt, wie immer, die Wirkung neuer Valenzen, die hier zweifelsohne vom Schwefel herrühren. So giebt der Körper eine Jodverbindung, und vermittelst Salpetersäure ein Oxyd (Girard. l. c.) $(H_2CSO)_3$ ganz analog demjenigen des Schwefelmethyls, deren Constitution somit durch beistehendes Symbol wiedergegeben wird.



Schliesslich sei bemerkt, dass sich in Betreff der Bindung von zwei Gruppen (SH) an demselben Kohlenstoffatom vielleicht das Nämliche wiederholen lässt, was bei den Hydroxylgruppen angeführt wurde. Nur sind hier keine bestimmte Versuche zur Darstellung eines Körpers $H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{SH}$ angestellt.

Disulfometholsäure $\left(H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3H}{SO_3H}\right)$ Liebig. A. C. XIII. 27.

Bildet sich aus Jodmethylen und schwefligsaurem Kali:



$$H_2CJ_2 + (K_2SO_3)_2 = H_2C(SO_3K)_2 + 2JK.$$

(Strecker. A. C. CXLVIII. 90.) Krystallinische zweibasische

Säure, wovon mehrere Salze untersucht wurden (Buckton, Hofmann. A. C. C. 129; Strecker. l. c.; Theilkuhl. A. C. CXLVII. 134; Rathke. A. C. CLXI. 149).

D. Methylenselenige Säure $\left(H_2C\begin{smallmatrix}SeO_3H\\SeO_3H\end{smallmatrix}\right)$ Proskauer. B. B. VII. 1282.

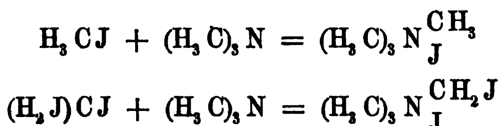
Nur beiläufig erwähnt.

---

4. Vierte Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$, worin der Kohlenstoff theilweise an ein-, theilweise an dreiatomige Elemente gebunden ist: $H_2C\begin{smallmatrix}N(\overset{''}{X})\\Cl\end{smallmatrix}$.

$H_2C\begin{smallmatrix}\overset{v}{N}(CH_3)_3J\\J\end{smallmatrix}$ Hofmann. C. r. XLIX. 880.

Bildet sich aus Jodmethylen und Trimethylamin, ganz wie Tetramethylammoniumjodid aus Jodmethyl und der nämlichen Base:



$$H_3CJ + (H_3C)_3N = (H_3C)_3N\begin{smallmatrix}CH_3\\J\end{smallmatrix}$$

$$(H_2J)CJ + (H_3C)_3N = (H_3C)_3N\begin{smallmatrix}CH_2J\\J\end{smallmatrix}$$

ist somit als Trimethyljodmethylammoniumjodid aufzufassen. Mit Silberoxyd bildet sich eine Ammoniumbase: $(H_3C)_3N\begin{smallmatrix}CH_2J\\OH\end{smallmatrix}$, wovon einige Salze beschrieben wurden (Hofmann. l. c.).

Chlornitromethan $\left(H_2C\begin{smallmatrix}NO_2\\Cl\end{smallmatrix}\right)$ Preibisch. J. P. (2) VIII. 109.

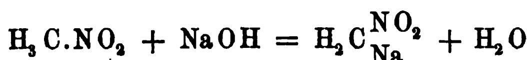
Sp. 122—123° (Tscherniak. B. B. VIII. 608, nach Preibisch 98°). S. 1,466 bei 15°. Löst sich in 20 Theilen Wasser. Nach Preibisch bildet es sich aus Nitromethan vermittelst Chlorkalk, Tscherniak erhielt dabei jedoch nur andere Producte.

Bromnitromethan $\left(H_2C\begin{smallmatrix}NO_2\\Br\end{smallmatrix}\right)$ Tscherniak. B. B. VII. 919.

Sp. 143—144°. Preibisch erhielt wieder aus Chlorkalk und Nitromethan ein Product, Sp. 103°, vielleicht obigen Körper.

Natriumnitromethan $\left(H_2C{}^{NO_2}_{Na}\right)$ Meyer. B. B. V. 517.

Merkwürdigerweise bildet sich dieser Körper vermittelst Natriumhydroxyd aus Nitromethan:

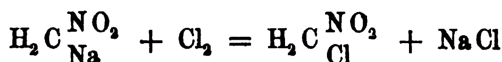


$$H_3C.NO_2 + NaOH = H_2C{}^{NO_2}_{Na} + H_2O$$

Wichtig ist diese Reaction in der Beziehung, dass die bis jetzt betrachteten Metallverbindungen, in welchen sich genanntes Element dem Kohlenstoff angelegt hat, bei stark ausgeprägten Metallen wenigstens (beispielsweise Zink), gerade eine Umwandlung im umgekehrten Sinne erfahren: $H_3C.M + H_2O = H_3C.H + MOH$. Die Natur des Kohlenstoffs im Methyl (H_3C-) hat sich somit durch Ersetzung von einem der Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe $\left({}^{O_2N}_{H_2}C -\right)$ geändert, und sogar lässt sich hier mit Bestimmtheit angeben, welchen Charakter diese Aenderung hat. Wie früher angeführt, ist die Neigung zur Zersetzung der Metallmethylverbindungen auf die wasserstoffähnliche positive Natur der Kohlenstoffaffinität zurückzuführen; hier ist diese Zersetzungsneigung gerade in Bildungsneigung, der positive in negativen Charakter verwandelt; eigenthümlich ist es noch zu erforschen, welche Elemente diese Aenderung veranlasst haben; es ist die Nitrogruppe, eine Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff, somit von negativen Elementen: wo also der Kohlenstoff des Methyls, von positivem Wasserstoff gesättigt, ganz die Natur dieses Elementes erhielt, hat er jetzt bei theilweiser Sättigung mit negativen Elementen auch ihren Charakter übernommen, als theile jedes Element seine Natur demjenigen mit, woran es gebunden ist.

Dass jedoch diese negative Natur bei nur theilweiser Sättigung mit negativen Gruppen nicht so stark ausgeprägt ist, zeigt das Nitromethan darin, dass es sich zwar als Säure, jedoch nur als schwache Säure verhält, dass seine Salze leicht von anderen Säuren zersetzt werden und dass Halogene, wie Brom und

Chlor, ihr das Metall entnehmen und sich an dessen Stelle dem Kohlenstoff anlegen:

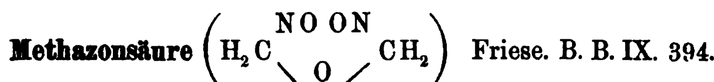


$$H_2C\begin{matrix}NO_2\\Na\end{matrix} + Cl_2 = H_2C\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix} + NaCl$$

(Tscherniak. B. B. VIII. 608).

---

5. **Fünfte Gruppe** $H_2C(\overset{''}{R})$, **worin sich der Kohlenstoff theilweise an zwei- und dreiatomigen Elementen angelegt hat:** $H_2C\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$.

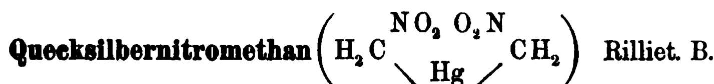


Methazonsäure $\left(H_2C\begin{matrix}NO\;ON\\ \diagdown\;O\;\diagup\end{matrix}CH_2\right)$ Friese. B. B. IX. 394. Lecco. B. B. IX. 705.

Wenig untersuchte Säure, die sich aus Nitromethan vermittelst Natriumhydroxyd bildet, vielleicht nach der Gleichung:



$$2H_3CNO_2 = H_2O + C_2H_4N_2O_3.$$



Quecksilbernitromethan $\left(H_2C\begin{matrix}NO_2\;O_2N\\ \diagdown\;Hg\;\diagup\end{matrix}CH_2\right)$ Rilliet. B. B. V. 1029.

Explosiver Körper aus Natriumnitromethan und Quecksilberchlorid gebildet. Auch einige andere derartige Metallverbindungen wurden dargestellt, jedoch nicht eingehend untersucht.



$H_2C\overset{v}{}\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_3OH\end{matrix}$. Hofmann. C. r. XLIX. 880.

Ammoniumbase, aufzufassen als Trimethyloxymethylammoniumhydroxyd: $(H_3C)_3N\begin{matrix}CH_3OH\\OH\end{matrix}$, erhalten aus der entsprechenden Jodverbindung: $(H_3C)_3N\begin{matrix}CH_2J\\OH\end{matrix}$ vermittelst

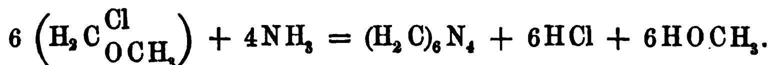
Silberoxyd. Merkwürdig ist in $(H_3C)_3N{}^{CH_2J}_{J}$ das verschiedene Verhalten der beiden Jodatome, deren eine dem Stickstoff, deren andere dem Kohlenstoff anhängt. Vermittelst Silberoxyd wird ersteres zunächst, letzteres später durch Hydroxyl ersetzt. Derselbe Unterschied tritt in diesem Körper hervor, der zwei in ähnlicher Weise verschiedene Hydroxylgruppen enthält; vermittelst Salzsäure wird zuerst das an Stickstoff gebundene, danach das an Kohlenstoff gebundene Hydroxyl von Chlor ersetzt. Hierin liegt eins der schlagendsten Beispiele vom eigenthümlich trägen Charakter der Kohlenstoffbindung; sowohl gebundenes Chlor als Hydroxyl ist in diesem Falle derselben Reaction unter Einwirkung der nämlichen Agentien fähig; nur bleibt die am Kohlenstoff gebundene Gruppe stärker anhaften, die Einwirkungscoëfficienten sind kleiner.

---

6. Sechste Gruppe $H_2C(\overset{''}{R})$, worin beide Kohlenstoffvalenzen von dreiatomigen Elementen gesättigt sind: $H_2C\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\ N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ oder $H_2CN(\overset{'}{X})$.

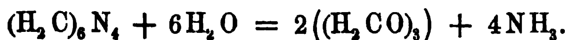
Hexamethylenithan $((H_2C)_6N_4)$. Butlerow. A. C. CXI. 250.

Krystallinische, schon bei 100° flüchtige Verbindung, aus Methylenoxyd und Ammon erhalten: $2((H_2CO)_3) + 4NH_3 = (H_2C)_6N_4 + 6H_2O$ (Butlerow), ebenfalls aus Chlormethyläther und demselben Reagens dargestellt (Friedel. C. r. LXXXIV. 247):



$$6\left(H_2C\begin{matrix}Cl\\ OCH_3\end{matrix}\right) + 4NH_3 = (H_2C)_6N_4 + 6HCl + 6HOCH_3.$$

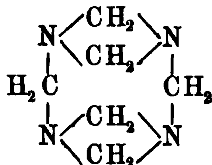
Von Wasser wird es in umgekehrter Weise zersetzt:



$$(H_2C)_6N_4 + 6H_2O = 2((H_2CO)_3) + 4NH_3.$$

Mit Salzsäure entsteht die Verbindung: $(C_6H_{12}N_4)HCl$, welche ein Chlorplatinderivat giebt; eben deshalb wurde für die Formel, statt der einfacheren $C_3H_6N_2$ die doppelte Molekulargrösse gewählt.

Jodmethyl giebt keine Substitutions-, sondern nur wie beim Trimethylammin, Additionsproducte, Ammoniumbasen, woraus man schliesst, dass der Stickstoff keinen Wasserstoff mehr trägt, sondern nur an Kohlenstoff gebunden, dass der Körper eine tertiäre Base ist. Die einfachste Constitutionsformel wäre somit beistehende.



Einige der angeführten Reactionen sind wichtig. In erster Linie stellt sich das Methylenoxyd: $H_2CO\left(\text{oder } H_2C{OH \atop OH}\right)$ dem Methylalkohol (H_3COH) etwa als hydroxylirter Methylalkohol zur Seite. Wo nun die Bildung des Methylamins aus Methylalkohol und Ammoniak unmöglich war, ist diejenige von Amidderivaten aus Oxymethylalkohol ein bestimmter Nachweis für die Aenderung, welche die Natur der Kohlenstoffaffinität erfahren hat, als sich statt drei Wasserstoffe daran theilweise Hydroxyl, somit Sauerstoff angehängt hat. Von gleicher Wichtigkeit ist die mögliche Umwandlung des erstgebildeten Amids in Oxyd vermittelst Wasser, was beim Methylamin ebenfalls unmöglich war. Beides deutet auf veränderten Charakter der Kohlenstoffaffinität hin. Nachher wird erhellen, welche bestimmte Natur diese Aenderung hat.

-Nitromethanammoniak $\left(H_2C.{NO_2 \atop NH_4}\right)$ Kolbe. J. P. (2). V. 427.

Bildet sich aus Nitromethan und Ammon, scheint mit Silbernitrat eine Verbindung zu geben.

IV. Formylderivate: $HC(\overset{'''}{R})$.

Im ursprünglichen Methan sind drei Wasserstoffatome ersetzt; man kann diese Reihe als Derivate von HC, somit als Formylderivate betrachten. Die gewählte Eintheilung ist der obigen vollkommen ähnlich, und das besondere Interesse von gleicher Art, wiewohl durch grössere Complication weniger leicht erhellend.

1. Erste Gruppe $HC(\overset{'''}{R})$. Der Kohlenstoff hat sich drei univalenten Elementen angelegt.

Chloroform ($HCCl_3$). Liebig. P. A. XXIII. 444. (Siehe A. C. CLXII. 161.) Nach Hartmann jedoch war dieser Körper schon den Alchimisten bekannt (J. chim. méd. (3) IV. 476).

Physikalische Beschaffenheit. D. 4,191 — 4,185 (Rechnung 4,135) (Dumas. A. P. (2) LVI. 113; Herwig. P. A. CXXXVII. 37). Sp. 63°,5 bei 0,7725 Mr. (Pierre. A. P. (3) XXXIII. 199). 60°,16 (Regnault. „Relation etc.“); 60°,5 (Haagen. P. A. CXXXI. 119). Für die Dampfspannung F gab Regnault (l. c. C. r. XXXIX. 301; Rankine. P. M. (4) VIII. 530): $l.F = 5{,}2253893 - 2{,}9531281\,\alpha^t - 0{,}066873\,\beta^t$, worin $l.\alpha = -1{,}9974144$, $l.\beta = -1{,}9868176$ und $t = T + 20$. Das Verhalten zwischen Druck und Volum des Dampfes gab Herwig (P. A. CXLVII. 161): $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0{,}0595\sqrt{273 + t}$, wonach sich Chloroform bei 9°.5 dem Boyle'schen Gesetz gemäss verhält. (Siehe auch Cazin. C. r. LXVI. 1152.) Spec. Wärme des Dampfes 0,1568 (Regnault. l. c. und C. r. XXXVI. 676). Die totale Wärme $= 67 + 0{,}1375\,T$ (Regnault. l. c.). Die spec. Wärme der Flüssigkeit ist $0{,}23235 + 0{,}0_{(4)}507\,T$ (Regnault. Mém. de l'Acad. XXVI. 277). S. 1,48 bei 18° (Liebig. A. C. I. 199) 1,496 bei 12° (Souberain, Mialhe. J. Pharm. (3) XVI. 5) 1,5 (Gregory. Roy. Soc. Edinb. 1850. 39) 1,52523 (Pierre. A. P. (3) XXXIII. 199). 1,493 (Swan. P. M. (3) XXXIII. 36). 1,4966 (Forbes. P. M. (3) XXXV. 94) 1,493 (Haagen. l. c.). A. $0{,}0011071459 + 0{,}0_{(5)}46647\,t + 0{,}0_{(7)}174\,t^2$ (Pierre. l. c.) (das Maximum bei — 0°,3, hieraus folgend, fand sich nicht vor). Brechungsindex: B 1,4488; D 1,451; F 1,457; H 1,463 (Forbes. P. M. (3) XXXV. 94) A 1,44403; B 1,45294; C 1,45821 (Haagen. P. A. CXXXI. 117). Zusammendrückbarkeit 0,0000625 bei 8°,5 (Grassi. A. P. (3) XXXI. 437). Capillarverhalten siehe: Quincke, Wilson, Swan (Chem. Soc. J. (1) I. 174; P. M. (3) XXXIII. 36).

In festem Zustande scheint Chloroform bis jetzt nicht erhalten zu sein. Pierre (l. c.) erhielt es darin nicht bei — 16°.

Chemisches Verhalten. Mit Wasser scheint das Chloroform bei niedriger Temperatur ein Hydrat zu bilden; Souberain und Mialhe (l. c.) erhielten wenigstens bei freier Verdunstung ein festes Product, das auch von Sajohelyi, Ballo (B. B. IV. 160) und Stokvis (Maandbl. voor Natuurw.) dargestellt, sich aber bestimmt als wasserhaltig ergab. Ob hier eine Mischung oder Verbindung vorliegt, ist an und für sich schwer zu entscheiden; beim Vergleich jedoch mit anderen Thatsachen (Hydrat von Chlor- und Brommethyl) wird die Existenz eines Hydrats äusserst wahrscheinlich, um so mehr noch, als man die von Loir aufgefundene Thatsache (C. r. XXXIV. 547) mit in Betrachtung zieht, wonach Chloroform und Schwefelwasserstoff eine bei 0° schmelzende Verbindung geben, worin beide Körper im Molekularverhältniss auftreten; Selenwasserstoff führt zu ähnlichen Ergebnissen. Ein neuer Nachweis scheint hier geliefert für die Existenz von zwei supplementären Schwefelvalenzen, die beim Sauerstoff noch weniger ausgeprägt erst bei niederer Temperatur in Wirkung treten. Man hätte hier etwa Körper von der Zusammensetzung:



$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\overset{iv}{S}\begin{matrix}Cl\\CHCl_2\end{matrix},\quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\overset{iv}{Se}\begin{matrix}Cl\\CHCl_2\end{matrix}\quad \text{und}\quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\overset{iv}{O}\begin{matrix}Cl\\CHCl_2\end{matrix}.$$

Bildung. Chloroform entsteht vermittelst Chlor aus Chlormethyl (Regnault. A. P. (2) LXXI. 380). Wichtig ist es hier noch, die Nichtbildung aus Methylalkohol und Chlorkalk anzugeben (Belohoubek. W. B. (2) LXVI. 188), worüber streitige Angaben vorliegen. Hierbei sei bemerkt, dass Chlorkalk, wenn dessen Wirkung derjenigen des Chlors gleichgestellt wird, Methylalkohol in $H_2C\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$, d. i. H_2CO, somit in Körper einer ganz anderen Reihe überführen würde.

Reduction. Geuther (A. C. CVII. 212) erhielt vermittelst Wasserstoff in st. n. Chlormethylen, ebenfalls Richardson und

Williams (Chem. News. XVIII. 60). Perkins zeigte, dass der so erhaltene Körper dem früher angeführten identisch ist (l. c. XVIII. 106); bei der Reduction vermittelst des genannten Agens erhielt er neben Methan nur wenig oder kein Chlormethyl. Letzteres bekam Hofmann aus Chloroform vermittelst Jodphosphonium und Zinkoxyd (B. B. VI. 301). Vermittelst Jodwasserstoff erhielt Lieben Jodmethylen (W. B. LVIII, 210) in Folge einer Reduction und Halogenumtausch. Berthelot (A. P. (3) LI. 57) bekam Methan durch Jodkalium, Wasser und Kupfer oder Zink. Gladstone. Tribe (Chem. Soc. J. (2) XIII. 508) erhielten Dasselbe mit dem Kupferzinkelemente, auch mit Zink und Wasser an und für sich. Am Sonnenlichte zersetzt sich das Chloroform.

Schliesslich sei hier noch die Einwirkung von Natrium, mit oder ohne Zusatz von Methylalkohol erwähnt, deren Resultate jedoch nichts Bestimmtes ergaben (Hardy. C. r. LIV. 470; Kern. Chem. News. XXXI. 121). Hier sei bemerkt, dass in letzterem Falle dabei vielleicht Körper einer bekannten Reihe gebildet wurden: zunächst wäre Natriummethylat zu erwarten, und durch Einwirkung davon auf Chloroform schliesslich $HC(OCH_3)_3$.

Bromoform ($HCBr_3$). Löwig. A. C. III. 295.

D. 8,632 (Rechnung 8,7538) (Cahours. A. P. (3) XIX. 484). Sp. 152° (Löwig), 145° (Borodine. Kekulé. 145), 149—150 (Schmidt. B. B. X. 193). S. g. 2,13 (Löwig) 2,9 bei 12° (Cahours) 2,775 bei 14°,5 (Schmidt). Brechungsindex: 1,5763 (Gladstone. Chem. Soc. J. (2) VIII. 103).

Die Bildung aus Methylalkohol (Dumas. A. P. (2) LVI. 120; Lefort. C. r. XXIII. 229) hat, seitdem die Nichtbildung von Chloroform daraus festgestellt wurde, an Wahrscheinlichkeit verloren.

Berthelot führte es vermittelst Jodkalium, Wasser und Zink oder Kupfer, auch durch die ersteren an und für sich in Methan über (A. P. (3) LI. 48). Dasselbe erhielten Glad-

stone, Tribe mit dem Kupferzinkelemente in Wasser (Chem. Soc. J. (2) XIII. 508).

Chlorjodoform ($HCCl_2J$). Serullas. A. P. (2) XXV. 311.

Sp. 131°. S. g. 2,454 bei 0°, 2,403 bei 21°,5 (Borodine. A. C. CXXVI. 239) 1,96 (Bouchardat. A. C. XXII. 229).

Vermittelst Pentachlorphosphor wird es in Chloroform umgewandelt (Serullas. l. c.).

Bromjodoform ($HCBrJ_2$). Bouchardat. A. C. XXII. 229.

Wenig untersuchte Flüssigkeit, die mit Brom nach Borodine (l. c.) Bromoform, nach Bouchardat jedoch keine Einwirkung giebt. Die Angaben über diesen Körper, die eigentlich schon von Serullas herrühren (A. P. (2) XXXIV. 15; (2) XXXIX. 226) stimmen sehr mit denjenigen für Bromoform überein.

Chlorjodobrommethan ($HCClBrJ$) (van 't Hoff. Maandblad voor Natuurw. VII. 12).

Nicht eingehend untersuchte Flüssigkeit.

Jodoform (HCJ_3) Serullas. A. P. (2) XX. 165.

Sm. 115—120° (Serullas. A. P. (2) XXV. 311. S. g. 2. K. Hexagonal: a:b = 1:0,9015 (Rammelsberg, „die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie"). Siehe auch Kokscharow (Chem. Centr. 1857. 524). Brechungsindex: A 1,3671; B 1,3716 (Gladstone. Chem. Soc. J. (2) VIII. 101).

Bildet sich aus Chloroform und Jodwasserstoff (Bayer. B. B. V. 1094). Bildung aus Methylalkohol oft behauptet, geht nicht vor sich (Lieben. B. B. II. 550).

In festem Zustande stabil, zersetzt sich die Lösung am Sonnenlichte unter Jodausscheidung und Bildung eines nicht näher untersuchten krystallinischen Körpers (Humbert. J. de Pharm. et de Chim. XXIX. 352).

R e d u c t i o n. Schon an und für sich in höherer Temperatur, bildet das Jodoform Jodmethylen (Hofmann. Chem. Soc. J. (1) XIII. 65), zweifelsohne unter vorhergehender Bildung von Jod-

wasserstoff, da ja nach Bayer aus Chloroform vermittelst Jodwasserstoff zunächst Jodoform, sodann Jodmethylen entsteht (l. c. Siehe auch Lieben. l. c.). Gleiche Reduction fand vermittelst alkoholischem Kali statt (Bruning. A. C. CIV. 187; Butlerow. C. r. XLVI. 595), wobei der Alkohol einfach als reducirendes Agens auftritt. Ganz analog erhielt Strecker aus Jodoform vermittelst schwefligsaurem Kali Jodmethylen (A. C. CXLVIII. 90), wobei dann sofort Bildung von methylendisulfonsaurem Kali auftrat. Berthelot führte die Reduction vermittelst Wasser, Jodkalium und Zink oder Kupfer bis zum Methan (A. P. (3) LI. 48), ebenfalls Gladstone, Tribe mit dem Kupferzinkelemente (Chem. Soc. J. (2) XIII. 508).

Einwirkung von Halogenen. Chlor führt sofort zu Jodausscheidung, ohne jedoch ein bestimmtes Nebenproduct zu liefern (Serullas. A. P. (2) XXII. 183.). Pentachlorphosphor bewirkte Bildung von Chlorjodo- und Chloroform (Serullas. A. P. (2) XXV. 311, Mitscherlich. A. C. XXXVII. 84, Gautier. Würtz. 125); denselben doppelten Umtausch führen Quecksilber-, Blei- und Zinnchlorid herbei (Schlagdenhauffen. J. Pharm. (3) XXIX. 247). Die Einwirkung von Brom wurde gleichfalls von Serullas (A. P. (2) XXXIV. 95; XXXIX. 226), später von Bouchardat und Borodine (A. C. XXII. 229) studirt; ersterer erhielt dabei wahrscheinlich Bromoform, letzterer vielleicht ein Brom und Jod enthaltendes Zwischenproduct.

Schliesslich sei hier noch angeführt, dass Kämmerer (B. B. IV. 219) aus Jodoform und Silbersulfat einen äusserst stabilen Schwefelkörper erhielt.

---

2. Zweite Gruppe: $HC(\overset{'''}{R})$, worin sich der Kohlenstoff theilweise ein- und zweiatomigen Elementen angelegt hat. Hierher gehören zwei Reihen, die je mit dem Symbol $HC\begin{matrix}Cl_2\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$, und $HCO(\overset{'}{X})\begin{matrix}Cl\\ \\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}$ zu bezeichnen wären; Repräsentanten zählt jedoch nur die erstere.

A. Tetrachlormethyläther $\left(HC{}^{OCHCl_2}_{Cl_2}\right)$. Regnault. A. P. (2) LXXI. 396.

D. 6,367 (Rechnung 6,4664) Sp. 130°. S. g. 1,606 bei 20°. Bildet sich aus Methyloxyd und Chlor.

B. Tetrachlorschwefelmethyl $\left(HC{}^{SCHCl_2}_{Cl_2}\right)$ Riche. C. r. XXXIX. 910.

Bildet sich aus Schwefelmethyl und Chlor.

Dichlormethylsulfonsäure $\left(HC{}^{SO_3H}_{Cl_2}\right)$ Kolbe. A. C. LIV. 164.

Wurde wahrscheinlich von Strecker aus Chloroform und schwefligsaurem Kali erhalten (A. C. CXLVIII. 90). Krystallinische, einbasische stabile Säure, von der mehrere Salze untersucht wurden (Kolbe. l. c.).

Von Wasserstoff in stat. nasc. wird es in die Monochlorsulfonsäure übergeführt.

Jazukowitsch (l. c.) erhielt aus dem Kalisalz und Kali den früher angeführten Körper $H_2CSO_4K_2$; wiewohl davon die Constitution unermittelt bleibt, lässt sich doch diese Reaction auf diejenige zurückführen, wobei damals diese Verbindung entstand; beim Erhitzen mit Kali tritt selbstverständlich Sulfit auf, und wie Strecker zeigte (l. c.), ist dieses im Stande, Chlorderivaten das Halogen zu entziehen; somit bleibt nur die eine Thatsache zu deuten, wie sich aus monochlormethylsulfonsaurem Kali vermittelst Kalihydrat ein Körper $H_2CSO_4K_2$ bildet.

---

3. Dritte Gruppe: $HC(\overset{'''}{R})$, worin die drei Kohlenstoffvalenzen von zweiwerthigen Elementen gesättigt sind. In der Sauerstoffreihe, somit $HC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}O\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$, wäre das einfachste Glied: $HC\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$; dieselbe

Unfähigkeit, die sich aber bei Betrachtung des Methylenoxyds schon ergab, an ein einziges Kohlenstoffatom zwei Hydroxylgruppen zu binden, tritt hier wieder in der Nichtexistenz des obigen Körpers hervor; nur beim Zusammenfallen der zwei Hydroxylgruppen: $HCOH\begin{smallmatrix}OH\\ \\ OH\end{smallmatrix} = H_2O + HC\begin{smallmatrix}OH\\ O\end{smallmatrix}$ entsteht eine bekannte Verbindung.

A. Ameisensäure $\left(HC\begin{smallmatrix}O\\ OH\end{smallmatrix}\right)$. Gehlen. Handw. Buch. 296.

Physikalische Beschaffenheit. D. 2,125—2,14 bei 200° (Rechnung 1,5916, somit ist der gefundene Werth merklich zu hoch) (Bineau. C. r. XIX. 767) Sp. 98°,5 bei 0,753 (Liebig. Handw. Buch. 296) 100° (Bineau. l. c.) 105°,3 (Kopp. P. A. LXXII. 243) 101°,1 bei 0,758 (Roscoe. Chem. Soc. J. (1) XV. 270). Die Dampfspannung bestimmte Landolt: 0,76 bei 99°,9; 0,56 bei 90°,1; 0,36 bei 77°; 0,16 bei 55°,5; 0,06 bei 33°,1; 0,03 bei 19°,1 (A. C. Suppl. VI. 129). Latente W. 120,7 (pro Gr.) (Favre Silbermann. C. r. XXIII. 413). S. g. 1,2498 (Liebig. l. c.) 1,2227 (Kopp. l. c.) 1,1051 (Frankenheim. P. A. LXXII. 422). A. $0{,}0_{(3)}99269 + 0{,}0_{(6)}6251\,t + 0{,}0_{(8)}59\,t^2$ (Kopp. l. c.) $0{,}0_{(3)}5126 + 0{,}0_{(5)}2721\,t$ (Frankenheim. l. c.). S. W. 0,60401 (Favre Silbermann, die Säure war nicht vollkommen rein) 0,536 (Kopp. P. A. LXXV. 98). Brechungsindex 1,176 (Gladstone. P. M. (4) XXXVI. 311). Sm. 8°,6 (Berthelot. C. r. LXXVI. 1433). Latente Schmelzwärme 2,430 (46 Gr.) (Berthelot. l. c. und C. r. LXXVII. 24).

Chemisches Verhalten. Bildung durch Oxydation. Nach Angaben von Chapman wird Kohlenstoff selbst (Holzkohle) vermittelst Kaliumpermanganat zu Ameisensäure oxydirt; unsicher ist aber, ob es sich hier nicht um Oxydation der in der Kohle vorhandenen Verbindungen handelt (Chem. Soc. J. (2) V. 333).

Methan wurde von Coquillon vermittelst Platin oder Palladium durch den Sauerstoff der Luft in Ameisensäure umgewandelt (C. r. LXXVII. 444).

Methylalkohol lässt sich leicht durch Salpetersäure (Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 37), auch durch Alkalien (Dumas, Stas. A. C. XXXV. 129) und Elektrolyse (Renard. C. r. LXXX. 236), sowie vermittelst Platinschwamm durch den Sauerstoff der Luft (Hofmann. Monatsber. der Berl. Akad. 1869. 665) in Ameisensäure überführen.

Noch leichter wandelt sich das Methylenoxyd in Ameisensäure um; Alkalien (Butlerow. C. r. LIII. 145), auch Silberoxyd in alkalischer Lösung (Hofmann. A. C. CXLV. 357), führen diesen Vorgang herbei.

Neben diesen Bildungsweisen durch einfache Oxydation, wobei der Sauerstoff von aussen zugeführt wird, stellt sich die Umwandlung des Nitromethans in Ameisensäure, wobei der zur Umwandlung nöthige Sauerstoff im Molekül selbst, nur anders gebunden, vorräthig ist:

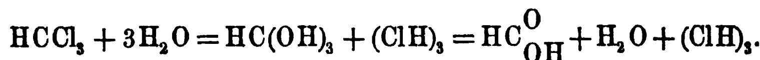


$$H_3C.NO_2 + H_2O = H_3N.O + HCO_2H.$$

Diese Zersetzung wird von Salzsäure herbeigeführt (Meyer. Locher. B. B. VIII. 220).

Bildung aus den entsprechenden Halogenderivaten.

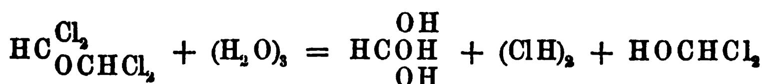
Wie sich Chlormethyl in Methylalkohol, Jodmethylen in Methylenoxyd umwandelt, bildet sich aus den dreifach halogenisirten Methanderivaten in der nämlichen Reaction Ameisensäure nach dem Gesammtschema:



$$HCCl_3 + 3H_2O = HC(OH)_3 + (ClH)_3 = HC^{O}_{OH} + H_2O + (ClH)_3.$$

Chloroform unterliegt dieser Zersetzung vermittelst Kali (Dumas. A. P. (2) LVI. 113) und Ammon (Heintz. P. A. XCVIII. 263); Bromoform durch Kali (Dumas), wiewohl Hermann dies nicht bestätigt fand (A. C. XCV. 211); Chlor- und Bromjodoform durch Kali (Bouchardat. l. c.); ebenfalls Jodoform (Dumas. l. c.; Würtz. C. r. XLIII. 478) vermittelst Kali und Silberacetat in Wasser.

Hierneben stellt sich die Bildungsweise aus Tetrachlormethyloxyd $\left(HC^{Cl_2}_{OCHCl_2}\right)$, die schon von Wasser herbeigeführt wird:



$$HC^{Cl_2}_{OCHCl_2} + (H_2O)_3 = HC\overset{OH}{\underset{OH}{OH}} + (ClH)_2 + HOCHCl_2$$



$$HOCHCl_2 + (H_2O)_2 = HC(OH)_3 + (ClH)_2 \text{ u. s. w.}$$

Auch Bichlormethyläther giebt mit Wasser theilweise Ameisensäure, besteht somit zum Theil aus $HC^{Cl_2}_{OCH_3}$ (Butlerow. Zeitsch. f. Ch. 1865. 618). Bemerkenswerth ist hierbei diese verhältnissmässig leichte Umwandlung, die bei Chloroform u. A. von Wasser an und für sich nicht bewirkt wird, somit durch die anhängende Gruppe OCH_3 und $OCHCl_2$ bedingt ist. Aehnliches fand sich auch früher bei Zersetzung des Bichlormethyläthers $H_2C^{Cl}_{OCH_2Cl}$ und Monochlormethyläthers vor.

Schliesslich sei hier bemerkt, dass directe Reduction der Ameisensäure sogar bei Anwendung von Jodwasserstoff nicht beobachtet wurde (Berthelot. A. P. (4) XX. 503).

Verhalten gegen Wasser.

Die beim Zusammenbringen von Wasser und Ameisensäure sich bildende Wärme zeigt schon, dass chemische Wirkung stattfindet. Berthelot bestimmte dieselbe auf 76 (C. r. LXXVI. 1433; LXXVII. 24), Thomsen auf 147 (46 Gr.) (B. B. V. 957). Ueber den Vorgang der dabei eintretenden Reaction wurden zahllose Versuche angestellt: Lorin erhielt eine bestimmte krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung:



$$2(H_2CO_2) + 3(H_2O) \text{ (S. C. (2) V. 7),}$$

welche sich in der Kälte bildet. Graham bestimmte die Transpirationszeit von Mischungen verschiedenen Gehalts und deren spec. Gew., ohne jedoch bestimmte Schlüsse ziehen zu können (P. T. 1861. 373). Liebig erhielt beim Fractioniren ein Product: $H_2CO_2 + H_2O$, das constanten Siedepunkt (106°)

zeigte (Handw. Buch. 296); seitdem aber Roscoe (Chem. Soc. J. (1) XV. 270) durch die Beobachtung gezeigt hat, dass die Zusammensetzung mit dem Druck sich in ähnlichen Fällen bei Flüssigkeitsgemischen ändert, haben diese Versuche ihren Werth für den angeführten Zweck verloren. Für Lösungen von Ameisensäure in Wasser fand er, dass Druckzunahme den Gehalt des Destillationsproducts vom constanten Siedepunkt an Ameisensäure erhöht (bei 0,76 Mr. enthielt die Mischung 77,5 Proc. Säure, bei 1,83 Mr. 83,2 Proc.). Dies hat auch insofern Wichtigkeit, dass der von Kopp für Ameisensäure gefundene höhere Siedepunkt dadurch der wahrscheinlichere wird. Der Brechungsindex von Ameisensäurelösungen wurde von Gladstone ermittelt (P. M. (3) XXXVI. 311), jedoch, dem Landolt'schen Gesetze gemäss, ohne daraus bezüglich der chemischen Wirkung etwas schliessen zu können.

Die beim Verhalten des Methylalkohols Wasser gegenüber angeführten Betrachtungen liessen sich hier wiederholen: es bildet sich jedenfalls ein Hydrat, das aber bei gewöhnlicher Temperatur in der Flüssigkeit einer theilweisen Zersetzung, Dissociation unterliegt, und bei jedem Verhältniss der gemischten Theile stellt sich ein bestimmtes Gleichgewicht ein.

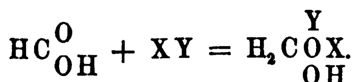
Salze der Ameisensäure.

Die wichtigsten Thatsachen über dieselben seien hier zusammengestellt:

1) Die Ameisensäure enthält ein Wasserstoffatom, das sich leicht durch Metalle ersetzen lässt; es ist dasjenige der Hydroxylgruppe. Auch beim Methylalkohol war diese Fähigkeit schon ausgeprägt; wo sich jedoch derartige Derivate nur vermittelst Metalle, wie Natrium, selbst, darstellen liessen, und bei Zusatz von Alkalien, wie Natron, durch die rückbildende Wirkung des entstehenden Wassers in ihrer Bildung beschränkt wurden, ist das Verhalten der Ameisensäure ganz anders: einmal gebildete Metallverbindungen werden von Wasser nicht zersetzt, nicht in Ameisensäure zurückgeführt. Fasst man

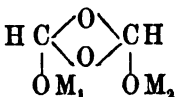
die Constitution der beiden Körper ins Auge: $HC{}^{O}_{OH}$ und $HC{}^{O}_{OH}$, so ergiebt sich, dass der einzige Unterschied die Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen durch Sauerstoff, dass dies somit Ursache der eingetretenen Eigenschaftsänderung ist. Die Natur dieser Aenderung ist kurz die, dass der Hydroxylwasserstoff leicht von Metallen ersetzt wird, der Hydroxylsauerstoff somit einen mehr negativen Charakter erhielt. Wieder hat man hier den schon früher bemerkten Fall, dass eingetretene negative Elemente, hier Sauerstoff statt Wasserstoff, ihre Natur den andern Atomen mittheilen, hier zunächst dem Kohlenstoff, woran er gebunden, vermittelst diesem sodann dem daran hängenden Hydroxylsauerstoff.

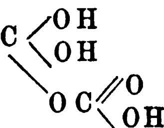
2. Die Ameisensäure, die nur einen von Metallen ersetzbaren Wasserstoff enthält, somit danach nur eine Salzreihe bilden könne, giebt thatsächlich mehrere saure Salze, wovon hier das Kalium-, Natriumsalz ($HCO_2K + HCO_2H$, Bineau. A. P. (3) XIX. 291) und das Kupfersalz $\left((HCO_2)_2Cu + 2HCO_2H + 4H_2O\right.$, von Hauer$\left.\right)$ angeführt seien. Im Zusammenhang mit der gefundenen hohen Dampfdichte der freien Säure und der Fähigkeit, sich Wasser anzulegen, konnte man dies eigenthümliche Verhalten dahin deuten, dass der doppelt gebundene Sauerstoff die Fähigkeit hat, unter Aufnahme zweier Gruppen XY sich theilweise los zu lösen:



$$HC{}^{O}_{OH} + XY = H_2C\overset{Y}{\underset{OH}{O}}X.$$

Die Säure an und für sich bildet sich dadurch vielleicht unter Bindung zweier Moleküle in $\underset{OH}{HC}\langle{}^{O}_{O}\rangle\underset{OH}{CH}$ um, deren Existenz in Dampfform die hohe Dichte herbeiführt, und Basen gegenüber eine Salzreihe $\underset{OM}{HC}\langle{}^{O}_{O}\rangle\underset{OH}{CH}$ bedingt, welche

obigen Formeln entspricht. Damit wäre auch die ausgezeichnete Fähigkeit der Ameisensäure gedeutet, Doppelsalze der Gesammtformel  zu liefern, zuletzt auch eine mögliche Bindungsweise des Wassers zu $HCOH$ (OH, OH) dargethan.

Es sei hier noch bemerkt, dass sich obige Betrachtungen auch auf die Formel  beziehen liessen, obige aber einfacher und wahrscheinlicher ist (Grimaux. B. B. V. 1057).

3) Höchst wichtig sind in dritter Linie die Zersetzungen der ameisensauren Salze in der Hitze, die sich zu folgendem Gesammtschema zurückführen lassen:

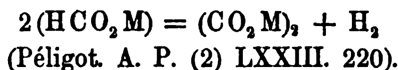
a. Es bildet sich unter Ausscheidung von kohlensaurem Salze Methylenoxyd:



$$2(HCO_2M) = CO_3M_2 + H_2CO$$

(Mulder; Lieben, Rossi. A. C. CLVIII. 107; CLIX. 366).

b. Es bildet sich unter Ausscheidung von Oxalat Wasserstoff:



$$2(HCO_2M) = (CO_2M)_2 + H_2$$

(Péligot. A. P. (2) LXXIII. 220).

c. Die gleichzeitige Bildung von Methylenoxyd und Wasserstoff führt eine Reduction herbei, wodurch in erster Linie Methylalkohol (Lieben, Paterno. A. C. CLXVII. 293; Friedel Sylva. C. r. LXXVI. 1545: Linnemann. A. C. CLVIII. 107; CLXI. 15), in zweiter Linie Methan entsteht (Berthelot. A. P. (3) LIII. 75).

4. Schliesslich seien die hauptsächlichen physikalischen Eigenschaften der Salze hier zusammengestellt: Krystallform.

$H.CO_2NH_4$. Monoklin a:b:c (Klinod.: Hauptaxe: Orthod.) = 1,1306:1,4349:1 ac = 87°28′ (Grailich. W. B. XXVII. 178).

$H.CO_2Li$. Rhombisch a : b : c = 1:0,651:0,4845 (Handl. W. B. XLII. 747).

$(HCO_2)_2Ca$. Rhombisch a : b : c = 1 : 0,46713 : 0,75988 (Handl. l. c.).

$(HCO_2)_2Ba$. Rhombisch a : b : c = 1 : 0,86377 : 0,76501 (Handl. l. c.).

$(HCO_2)_2Sr + 2H_2O$. Rhombisch a:b:c = 1:0,59494:0,60761 (Pasteur. A. P. (3) XXXI. 98).

Gernez fand (C. r. LXVI. 853), dass die schon beobachtete linke und rechte Hemiëdrie, in den Krystallen von entgegengestelltem Drehungsvermögen der Polarisationsebene begleitet, in Lösung keinen Unterschied herbeiführt, und zu Krystallisationen führt, die immer aus gleichen Theilen der beiden Krystalle besteht; nur wenn man nach Uebersättigung einen schon ausgebildeten Krystall zusetzt, bedingt die Art des letzteren diejenige des ausgeschiedenen Körpers.

$(HCO_2)_2Cd + 2H_2O$. Monoklin a:b:c = 1,325:1:1,2245 ac = 82°55′ (Handl. l. c.).

$CdBa(HCO_2)_4 + {}^3/_2 H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,852:1:1:662 ac = 89° 32′ (Brio. P. A. CXXX. 331).

$(HCO_2)_2Zn + 2H_2O$. Monoklin a:b:c = 1,0703:1:0,8109 ac = 82° 41′ (Handl. l. c.).

$(HCO_2)_2Mn + 2H_2O$. Monoklin a:b:c = 1,137 : 1 : 0,8866 (Handl. W. B. XLII. 751).

$(HCO_2)_2({}^5/_6Mn + {}^1/_6Ba) + 2H_2O$. Monoklin a:b:c = 1,3161:1:1,2075 ac = 82° 28′ (Handl. l. c.).

$(HCO_2)_2Cu + 4H_2O$. Monoklin a:b:c = 1,2968:1:12921 ac = 78° 55′ (Kopp, Heucher. l. c.)

$(HCO_2)_2Cu + (H_2CO_2)_2 + 4H_2O$. Monoklin a : b : c = 1,3238:1:1,1765 ac = 83° 31′ (Zepharovich. W. B. XLIII (2) 548).

$(HCO_2)_6(2Sr + 1Cu) + 8H_2O$. Triklin a : b : c =

0,7436 : 1 : 1,0103 ab = 88° 18′7″ ac = 95° 52′ 11″ bc = 104° 43′ 54″ (Zepharovich. l. c. Brio. W. B. LV. (2) 870).

$(HCO_2)_2Pb$. Rhombisch a : b : c = 1,185 : 1 : 0,7901 (Handl. l. c.).

5) Thermochemisches Verhalten.

a. Lösungswärme in Wasser (pro Molekulargewicht in Gr.) HCO_2K : — 930. HCO_2Na : — 520. HCO_2NH_4 : — 2940 à — 2600. $(HCO_2)_2Ca$: + 660. $(HCO_2)_2Ba$ — 2440. $(HCO_2)_2Sr$ 620. $(HCO_2)_2Sr + 2H_2O$: — 5460. $(HCO_2)_2Zn$: 3980; $(HCO_2)_2Zn + 2H_2O$: — 2400; $(HCO_2)_2Cu$: 520; $(HCO_2)_2Cu + 4H_2O$: — 7840; $(HCO_2)_2Pb$ — 7900 (Berthelot. C. r. LXXVII. 24).

b. Bildungswärme aus Säure und Basis; HCO_2K : 12800 (Berthelot. l. c.) 13200 (Thomsen. B. B. V. 957) HCO_2Na : 11250 (Berthelot. l. c.) 13300 (Favre, Silbermann. A. P. (3) XXXVII. 494) 13300 (Thomsen. B. B. II. 701). HCO_2NH_4 : 6300; $(HCO_2)_2Ca$: 13300; $(HCO_2)_2Ba$: 18600. $(HCO_2)_2Sr$: 16700. $(HCO_2)_2Zn$: 6100. $(HCO_2)_2Cu$: 5200. $(HCO_2)_2Pb$: 10200 (Berthelot. l. c.).

Ameisensaure Methyläther $\left(HC{}^{O}_{OCH_3}\right)$. Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 48.

D. 2,084 (Rechnung 2,076) Sp. 36—38°; 32°,7 bei 0,741 (Kopp. P. A. LXXII. 1. 223) 32°,9 bei 0,752 (Andrews. Chem. Soc. J. I. 27). Latente Dampfwärme 117,1 (1 Gr. Andrews). S. 0,9984. A. $0{,}0014055 + 0{,}0_{(5)}17131\,t + 0{,}0_{(7)}459\,t^2$ (Kopp. l. c.).

Bildet sich aus Methylsulfat und Natriumformiat:

$$(H_3CO)_2SO_2 + (NaCO_2H)_2 = Na_2SO_4 + (H_3CO.COH)_2$$

(Dumas, Péligot), ebenfalls aus Salzsäure, Methylalkohol und Calciumformiat, d. i. aus Säure und Alkohol (Volhardt. A. C. CLXXVI. 128).

$HC{}^{O}_{CH_2Cl}$ Henry. B. B. VI. 742.

Wird, vielleicht neben seinem Isomeren: $ClC{}^{O}_{CH_3}$, aus obigem Körper durch Chlor erhalten.

B. Thioformylsäure $\left(HC{}^{O}_{SH}\right)$ Wöhler. A. C. XCI. 125.

Sm. 120°. Krystallinischer Körper, aus Bleiformiat durch Schwefelwasserstoff, besonders in höherer Temperatur, erhalten (Wöhler, Limpricht. A. C. XCVII. 361; Hurst. Chem. Soc. J. (1) XV. 278). Die Untersuchung war nicht eingehend, genügte sogar nicht zur genauen Bestimmung der Formel. Es wäre möglich, dass obige Verbindung nur Schwefelmethylen in unreinem Zustande sei; bekanntlich bildet sich ja Methylenoxyd durch Hitze aus Formiaten; Schwefelwasserstoff könne dann weitere Umwandlung herbeigeführt haben.

Oxymethandisulfonsäure $\left(HC{}^{OH}_{(SO_3H)_2}\right)$ Müller. B. B. VI. 1031.

Zweibasische Säure, die sich aus Schwefelsäureanhydrid und Methylalkohol bildet.

C. Sulfoform $\left(HC \overset{S \quad S}{\underset{S}{\lessgtr \quad \gtrless}} CH\right)$. Bouchardat. A. C. XXII. 226.

Dem Anhydrid der Ameisensäure in der Schwefelreihe entsprechend; wird aus Jodoform und Schwefelquecksilber als fester Körper erhalten (Pfankuch. J. P. VI. 99).

Methintrisulfonsäure $\left(HC\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right)$. Theilkuhl. A. C. CXLVII. 134.

Stabile dreibasische Säure, die aus methylschwefelsaurem Kalk vermittelst Schwefelsäureanhydrid erhalten wurde. Merkwürdig ist hierbei die Ersetzung der Gruppe OSO_3H durch SO_3H.

$HC\begin{matrix}S(CH_3)_2Br\\S(CH_3)_2Br\\S(CH_3)_2Br.\end{matrix}$ Sulfinverbindung, von Cahours aus Bromoform und Schwefelmethyl erhalten (C. r. LX. 620).

4. Vierte Gruppe $HC(\overset{'''}{R})$, worin sich der Kohlenstoff theilweise drei- und einatomigen Elementen angelegt hat; hierzu gehören somit zwei Reihen: $HC\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\Cl_2\end{matrix}$ und $HC\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\\Cl\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}N(\overset{'}{X})\\Cl\end{matrix}$, erstere nur zählt einige Glieder:

Chlornitromethankalium $\left(HC\begin{matrix}NO_2\\Cl\\K\end{matrix}\right)$ Tscherniak. B. B. VIII. 608.

Bildet sich aus Chlornitromethan und Kali.

Bibromnitromethan $\left(HC\begin{matrix}NO_2\\Br_2\end{matrix}\right)$ Tscherniak. l. c.

Sp. 155—160° (unter Zersetzung). Bildet sich vermittelst Brom aus obigem Körper.

Bromnitromethankalium $\left(HC\begin{matrix}NO_2\\Br\\K\end{matrix}\right)$ Tscherniak. B. B. VII. 920.

Bildet sich aus Bromnitromethan und Kali; auch die Natriumverbindung wurde erhalten. Beide jedoch, wie obige Kaliumverbindung, zersetzen sich allmählig zweifelsohne dadurch, dass sich neben einander an demselben Kohlenstoffatom ein Metall und ein Halogen vorfinden, die zusammen auszutreten geneigt sind.

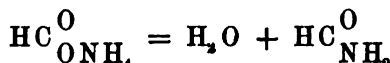
---

5. Fünfte Gruppe $HC(\overset{'''}{R})$, worin sich der Kohlenstoff theilweise drei- und zweiatomigen Elementen angelegt hat; ebenfalls gehören hierher zwei Reihen: $HC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\O(\overset{'}{X})\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}O\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ und $HC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ oder $HC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\N(\overset{'}{X})\end{matrix}$. Nur erstere zählt einige Glieder:

A. Formamid $\left(HC^{O}_{NH_2}\right)$. Hofmann. Chem. Soc. J. (2) I. 72.

Sp. 192—195° (unter Zersetzung); 140° im luftleeren Raume.

Es bildet sich aus ameisensaurem Ammon durch Wasserentziehung:

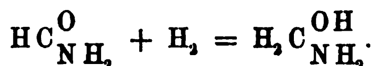


$$HC^{O}_{ONH_4} = H_2O + HC^{O}_{NH_2}$$

Berend erhielt es durch einfaches Erhitzen von obigem Salze (A. C. CXXVIII. 335), Lorin durch Destillation von Formiaten mit Salmiak, ebenfalls aus Ammoniumformiat vermittelst Chlorcalcium (C. r. LIX. 788).

Umgekehrt verwandelt es sich durch Wasseraufnahme vermittelst Säuren und Alkalien in Ameisensäure und Ammoniak (Hofmann. l. c.). Berthelot bestimmte die beim Gebrauch von Salzsäure dabei entstehende Wärme auf 1400 cal., woraus geschlossen wird, dass ameisensaures Ammon bei Ueberführung in Formamid 18000 cal. aufnimmt (C. r. XXXIII. 448).

Bei Reduction durch Zinknatrium oder Natriumamalgam erhielt Berend dem Geruch nach etwas Methylamin, hauptsächlich aber immer Ammoniak. Die Umstände zur Umbildung von Formamid in Ammoniaksalz sind hier aber gleichzeitig verwirklicht, wonach letzteres Product nicht bestimmt als Folge einer Reduction zu betrachten ist. Ein näheres Studium wäre hier vielleicht wichtig; in erster Linie konnte ja der Vorgang in folgender Weise eintreten:



$$HC^{O}_{NH_2} + H_2 = H_2C^{OH}_{NH_2}.$$

Sodann standen aber zwei Möglichkeiten offen:



$$H_2C^{OH}_{NH_2} = H_2CO + NH_3 \text{ oder } H_2C^{OH}_{NH_2} = H_2CNH + H_2O,$$

während H_2CNH durch weitere Reduction Methylamin liefern würde; dies zu entscheiden wäre von Interesse für die Kenntniss von dem, was schon früher Gruppeneinwirkung genannt wurde,

deren Rolle in Zersetzungen öfters in den Vordergrund tritt, und worin schon jetzt eine gewisse Gesetzmässigkeit ersichtlich ist.

Methylformamid $\left(HC^{O}_{NHCH_3}\right)$. Linnemann. W. B. LX. (2) 44.

Sp. 190° bei 0,14; 180—185° (Gautier. B. B. II. 105). S. g. 1,011 bei 19°.

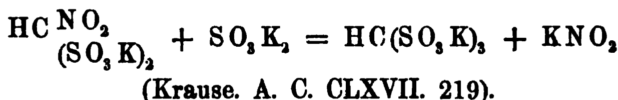
Bildet sich aus ameisensaurem Methylamin durch Hitze, während es vermittelst Kali wieder in den ursprünglichen Körper übergeführt wird. (Siehe auch Chapmann Smith. P. M. 1869.)

Diformamid $\left(HC^{O}_{NC^{O}_{H}}\right)$ Gautier. C. r. LXVII. 349. 804.

Nur beiläufig angeführt. Scheint sich durch Hitze in Kohlenoxyd und Formamid umzuwandeln.

B. Nitroformendisulfonsäure $\left(HC^{NO_2}_{(SO_3H)_2}\right)$ Rathke. A. C. CLXI. 149.

Dreibasische Säure, deren Kaliumsalz sich vermittelst schwefligsaurem Kali in Methintrisulfonsäure umwandelt:



$$HC^{NO_2}_{(SO_3K)_2} + SO_3K_2 = HC(SO_3K)_3 + KNO_2$$

(Krause. A. C. CLXVII. 219).

Wahrscheinlich ist, dass diese Säure vier ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

---

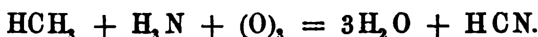
6. Sechste Gruppe $HC(\overset{\prime\prime\prime}{R})$, worin sich der Kohlenstoff dreiatomigen Elementen angelegt hat, somit $HCN(\overset{\prime\prime}{X})$, $\begin{matrix} N(\overset{\prime\prime}{X}) \\ HCN(\overset{\prime\prime}{X}) \\ N(\overset{\prime\prime}{X}) \end{matrix}$

$HC^{N(\overset{\prime\prime}{X})}_{N(\overset{\prime}{X})}$ oder HCN.

Cyanwasserstoff (NCH) Scheele. Op. 11. 48. Nach Höfer (Hist. de la Chim.) jedoch schon den Egyptern bekannt.

Physikalische Beschaffenheit. D. 0,9476 (Rechnung 0,9342) (Gay-Lussac. A. P. (1) LXXVII. 128; XCV. 136). Nach Gautier (A. P. (4) XVII. 115) ist sie bei niederen Temperaturen merklich höher als der berechnete Werth, nähert sich diesem, tritt an ihn sogar bei stärkerer Hitze zurück. Sp. 26°,5 (Gay-Lussac) 26°,1 (Gautier). S. 0,7058 bei 7°, 0,6969 bei 18°. Latente Dampfwärme 5700 (Berthelot. C. r. LXXIII. 448). Dampfspannung bei 7° 0,36982 (Bussy. Buignet. A. P. (4) III. 231). Brechungsindex bei 17° D. 1,263. (desgl.). Sm. — 15° (Gay-Lussac) — 14° (Gautier).

Chemisches Verhalten. Beziehung zum Methan. Cyanwasserstoff bildet sich hieraus, wenn es mit Ammoniak gemischt theilweise Oxydation erfährt:



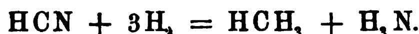
$$HCH_3 + H_3N + (O)_3 = 3H_2O + HCN.$$

Hierneben stellt sich die Bildung aus der nämlichen Base und Kohlenstoff durch Hitze:



$C + NH_3 = NCH + H_2$ (Kuhlmann. A. C. XXXVIII. 62).

Umgekehrt erhielt Berthelot bei Reduction des Cyanwasserstoffs vermittelst Jodwasserstoff Ammoniak und Methan (A. P. (4) XX. 503):



$$HCN + 3H_2 = HCH_3 + H_3N.$$

Beziehung zum Methylamin. Tollens erhielt bei theilweiser Oxydation von Methylamin Cyanwasserstoff:



$H_3C.NH_2 + O_2 = HCN + 2H_2O$ (Z. f. Ch. 1866. 516).

Das umgekehrte, Methylaminbildung durch Reduction von Cyanwasserstoff, wurde von Mendius vermittelst Wasserstoff in stat. nasc. (A. C. CXXI. 129; Linnemann. A. C. CXLV. 38), von Debus durch Wasserstoff als solches vermittelst Platinschwamm bewirkt (Chem. Soc. J. (2) I. 249). Es lässt sich annehmen, dass auch Berthelot bei Reduction durch Jodwasserstoff in erster Linie Methylamin erhielt, da dieser Körper durch die nämliche Reaction in Methan und Ammoniak zerfällt. Es sei bemerkt, dass immerhin noch ein Zwischenglied fehlt:



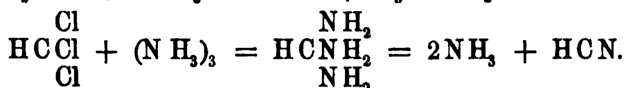
$$HC \equiv N,\ H_2C = NH,\ H_3CNH_2,\ H_3CH + HNH_2.$$

Es ist der zweite Körper, das Methylenimid, der jedenfalls in nächster Beziehung zum Hexamethylenamin steht.

Beziehung zum dreifach halogenisirten Methan. Cloëz erhielt vermittelst Ammoniak aus Chloroform oder Bromoform Cyanwasserstoff (C. r. XLVI. 344), welche Reaction durch die Anwesenheit von Kali sehr erleichtert wird (Hofmann). Wichtig ist es hier zu bemerken, dass man wohl statt Cyanwasserstoff hier in erster Linie das Triamid: $HC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$ erwarten würde, gemäss der Einwirkung von Chlormethyl auf Ammoniak; nachher wird hierauf eingegangen werden:



$$H_3CCl + NH_3 = HCl + H_3C.NH_2$$



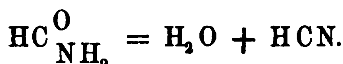
$$HC\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + (NH_3)_3 = HC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix} = 2NH_3 + HCN.$$

Die umgekehrte Reaction ist vielleicht in Händen von Berthelot vermittelst Jodwasserstoff vor sich gegangen:



$$HCN + 3JH = HCJ_3 + H_3N.$$

Beziehung zu Ameisensäure und Formamid. Wie Ammoniumformiat durch Wasserentziehung Formamid bildet, kann dieser Körper durch nochmaligen Verlust eines Wassermoleküls Cyanwasserstoff bilden:

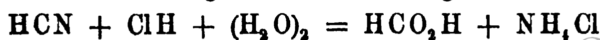


$$HC\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix} = H_2O + HCN.$$

So erhielt schon Döbereiner letzteren Körper durch einfaches Erhitzen von Ammoniumformiat, Hofmann vermittelst Phosphorsäureanhydrid das nämliche Product aus Formamid (Chem. Soc. J. (2) I. 72); Linnemann fand gleiches beim Methylformamid (l. c.).

Umgekehrt erfolgt die Wasseraufnahme von Cyanwasserstoff vermittelst Salzsäure (Pelouze. A. C. (2) XLVIII. 395) oder Alkalien zum ursprünglichen Ammoniaksalz.

Berthelot (C. r. LXXIII. 448) that in dieser Hinsicht thermische Beobachtungen. Die Zersetzung



$$HCN + ClH + (H_2O)_2 = HCO_2H + NH_4Cl$$

lieferte 10900 cal., woraus sich für folgende Bildungsweise ergiebt: N + C + H = — 37700 (flüssiger Cyanwasserstoff als Product); NC + H = — 2400 (ebenfalls); schliesslich würde die Bildung von Wasser und Cyanwasserstoff (beide in Dampf) aus Ammoniumformiat 36000 Calorien fordern.

Molekularverbindungen des Cyanwasserstoffs.

Verhalten zum Wasser. Das Gesammtverhalten zum Wasser stellt sich wieder demjenigen des Methylalkohols und der Ameisensäure zur Seite. Es findet Bindung statt, wobei jedoch das Product der Dissociation unterliegt. Besonders wichtig ist hier dieser Vorgang, weil Producte chemischer Einwirkung von Wasser auf Cyanwasserstoff: Formamid, ameisensaures Ammon, als existenzfähige Verbindungen bekannt sind; diese Körper treten jedoch nicht auf; es ist keine Reaction, worin die dreifache Bindung des Stickstoffs am Kohlenstoff eine Rolle spielt, sondern bis jetzt noch unbekannte Affinitäten ihre Wirkung äussern.

Wasser und Cyanwasserstoff mischen sich in jedem Verhältniss, es tritt anfangs dabei Wärmeabsorption ein, bei überschüssigem Wasser jedoch schliesslich Wärmebildung, deren Totalmenge Berthelot auf 400 Cal. bestimmte (l. c.). Bussy, Buignet (A. P. (4) III. 231) bestimmten die anfangs eintretende Wärmeabsorption, wenigstens Temperaturerniedrigung, und fanden dafür ein Maximum bei Mischung von 2NCH und $3H_2O$ (gerade gleiche Gewichtstheile); diese Absorption erschwächte, wenn die Mischung in der Kälte stattfand. Als zweiter Nachweis von eingetretener chemischen Reaction war die Dampfspannung des Gemisches bedeutend kleiner als die Summe derjenigen, welche den Theilen angehörte (Bussy, Buignet. l. c.). Merkwürdigerweise war diese Wärmeaufnahme von Contraction begleitet, die gerade gleichzeitig das Maximum erreichte. Die bestimmten Brechungsindices waren dem Landolt'schen Gesetze gemäss diejenigen, welche sich durch Rechnung ergaben (Bussy, Buignet. l. c.). Schliesslich bestimmte Gautier (A. P. (4) XVII. 103) die Schmelzpunkte von verschiedenen

Mischungen, kam jedoch nicht zu einer bestimmten Verbindung. Die Linie, welche die Gesammtergebnisse darstellte, führte zur Annahme von Maxima für die Verbindungen $NCH + H_2O$ und $NCH + 2H_2O$.

Es sei hier bemerkt, dass beim Zusammenkommen von Wasser und Cyanwasserstoff wahrscheinlich neben Bindung auch Zersetzung vor sich geht; schon die Dampfdichte in niederen Temperaturen zeigt, dass der Cyanwasserstoff Neigung zu Polymerisation zeigt; es könnte die Loslösung dieser unter sich gebundenen Molekeln sein, die hier die specielle Art des Vorgangs bedingt; nachher wird noch hierauf zurückgekommen werden.

NCH.ClH. Millon. C. r. LIII. 842.

Krystallinischer Körper, aus Chlor- und Cyanwasserstoff gebildet (Gautier. A. P. (4) XVII. 129). Es zersetzt sich schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur ganz durch Wasser, wobei dann immer secundär wahrscheinlich Ameisensäure und Ammon auftritt. Es scheint sich mit Platinchlorid verbinden zu können.

$(NCH)_2(BrH)_3$. Gal. A. C. CXXXVIII. 36.

Ebenfalls durch Zusammenbringen der beiden Körper erhalten. Es ist stabiler, als obige Verbindung, zersetzt sich nicht an und für sich, wohl aber mit Wasser. Erst bei 100° nimmt es Dampfform an (Gautier. A. P. (4) XVII. 141).

(NCH).JH. Gautier. l. c.

Ebenfalls durch directe Vereinigung erhalten, ist es noch bei 300—400° existenzfähig, erleidet auch in Wasser nicht sofort Zersetzung. Mit Silbernitrat und Platinchlorid scheint es Verbindungen einzugehen.

Gautier (l. c.) glaubt auch aus obigem Salzsäureadditionsproduct und Schwefelsäure eine Verbindung des letzteren Körpers mit Cyanwasserstoff erhalten zu haben.

$(NCH)_2TiCl_4$. Wöhler. A. C. LXXIII. 226.

Unter 100° flüchtiger Körper aus Cyanwasserstoff und Chlortitan erhalten. Zersetzt sich mit Wasser unter Neubildung

der beiden Theile. Bei Hitze zerfällt es in Stickstofftitan und Kohlenstoff.

$(NCH)_2SnCl_4$. Millon. l. c.

Entsteht ganz wie oben als leicht flüchtiger Körper, der von Wasser zersetzt wird. Verbindet sich mit Ammoniak (Klein. A. C. LXXIV. 85).

$(NCH)_3SbCl_5$. Klein. l. c.

Verhält sich ganz wie obige Verbindung.

$(NCH_2)FeCl_3$. Klein. l. c.

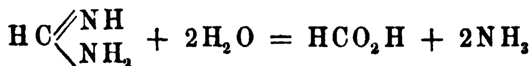
Sm. 100°. Bildet sich durch Zusammenbringen der Bestandtheile; wird von Wasser zersetzt und verbindet sich mit Ammoniak.

Bussy und Buignet untersuchten schliesslich das Verhalten des Cyanwasserstoffs gegen Salze im Allgemeinen (l. c.). Quecksilberchlorid wirkt an und für sich nicht auf Cyanwasserstoff ein, Wasserzusatz führt jedoch eine starke Wärmeentwicklung herbei; die entstandene Flüssigkeit hält die Säure kräftig zurück, hat einen höheren Siedepunkt erhalten, verliert jedoch über Kalk sämmtlichen Cyanwasserstoff. Dies scheint wohl ein Beweis für die schon besprochene Zersetzung, welche Wasser beim Zusammenbringen mit Blausäure herbeiführt. Quecksilberchlorür wird von Cyanwasserstofflösung unter Ausscheidung von Metall in Chlorid verwandelt. Wie schon angeführt, wurde die Dampfspannung von Cyanwasserstofflösung durch Quecksilberchlorid bedeutend herabgedrückt; viele Salze führten gleiches herbei, einzelne (Chlorcalcium) jedoch gerade umgekehrt, veranlassen eine Trennung von Wasser und Säure, somit Dampfdruckerhöhung, sogar schichtweise Trennung der gemischten Körper.

Formodiamin $\left(HC\begin{smallmatrix}//NH \\ \backslash NH_2\end{smallmatrix}\right)$. Gautier. l. c.

Die Salzsäureverbindung dieser Base: $H_4CN_2 . HCl$ erhielt Gautier durch Einwirkung von Wasser auf salzsauren Cyanwasserstoff: $NCH.HCl$.

Die freie Base ist nicht existenzfähig, zerfällt sofort:

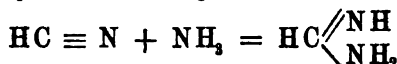


$$HC\begin{smallmatrix}//NH \\ \backslash NH_2\end{smallmatrix} + 2H_2O = HCO_2H + 2NH_3$$

Das Salz würde in höherer Temperatur Methylamin liefern. Es lassen sich diese Thatsachen schwierig deuten. Ein gleich zusammengesetzter Körper, von Wichelhaus (B. B. III. 2) auf anderm Wege erhalten, unterlag an und für sich keiner Zersetzung und gab eine Verbindung mit zwei Molekülen Salzsäure.

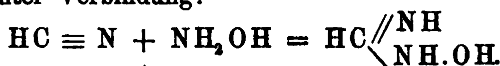
Isuretin $\left(HC\begin{matrix}/\!\!/NH \\ \diagdown NH.OH\end{matrix}\right)$ Lossen, Schifferdecker. A. C. Suppl. VI. 220.

Sm. 102—105°. Wie sich obige Base durch Ammoniakaddition an Cyanwasserstoff gebildet denken lässt:



$$HC \equiv N + NH_3 = HC\begin{matrix}/\!\!/NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

entsteht dieser Körper vermittelst Hydroxylamin direct aus obengenannter Verbindung:



$$HC \equiv N + NH_2OH = HC\begin{matrix}/\!\!/NH \\ \diagdown NH.OH.\end{matrix}$$

Er verhält sich als starke einsäurige Base.

Methylnitrolsäure $\left(HC\begin{matrix}/\!\!/NOH \\ \diagdown NO_2\end{matrix}\right)$ Meyer. B. B. VI. 1495.

Sm. 64° (Tscherniak. B. B. VII. 114). Bildet sich aus Nitromethan und salpetriger Säure:



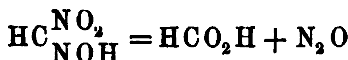
$$HC^{NO_2}_{H_2} + ONOH = HC^{NO_2}_{NOH}.$$

Seine Zersetzung, die sogar schon beim Schmelzpunkt eintritt, führt durch innere Oxydation zur Bildung von Ameisensäure:



$$2HC\begin{pmatrix}NO_2 \\ NOH\end{pmatrix} = 2HCO_2H + NO_2 + (N)_3.$$

Auch durch Schwefelsäure wird eine ähnliche Umwandlung vermittelt:



$$HC^{NO_2}_{NOH} = HCO_2H + N_2O$$

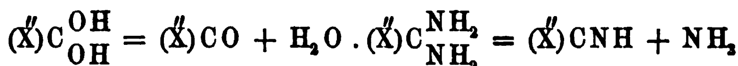
Die Salze von der Gesammtformel $HC^{NO_2}_{NOM}$ sind gefärbt. Die saure Natur dieses Körpers lässt sich auf frühere Betrachtungen zurückführen. Die negative Nitrogruppe, welche beim Nitromethan seinen Charakter dem Kohlenstoff überträgt,

hat jetzt denselben durch Kohlenstoff und Stickstoff dem Sauerstoff mitgetheilt, als wäre diese negative Natur eine bestimmte Bewegungsart, die sich durch fortwährendes Zusammenstossen übertragen lässt.

Nitroform $\left(HC\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NO_2\end{matrix}\right)$ Schischkoff. C. r. XLV. 144.

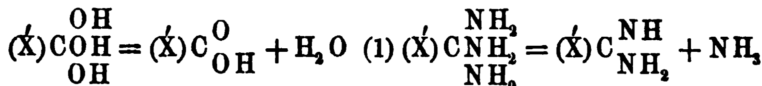
Sm. 15°. Zersetzt sich bei 100°. Wird durch Reduction in Cyanwasserstoff übergeführt (Meyer, Locher. B. B. VIII. 215).

Wichtig ist diese sofortige Blausäurebildung; bei der einfachen Reduction, wie sie die Nitrogruppe im Nitromethan erfuhr, entsteht daraus einfach die Amidgruppe; der ähnliche Vorgang würde hier zum dreifachen Amid: $HC(NH_2)_3$ führen. Die Nichtbildung dieses Körpers deutet, wie auch schon früher bemerkt, auf einen neuen Schluss betreffs Gruppeneinwirkung hin. Ganz wie zwei Hydroxylgruppen eine gewisse Neigung zeigen, unter Wasserausscheidung zusammenzufallen, haben zwei am nämlichen Kohlenstoffatom gebundene Amidgruppen die Fähigkeit, unter Ammoniakausscheidung Imidbildung herbeizuführen:

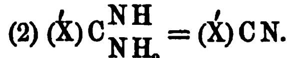


$$(\overset{''}{X})C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = (\overset{''}{X})CO + H_2O \, . \, (\overset{''}{X})C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = (\overset{''}{X})CNH + NH_3$$

Wo bei Anwesenheit dreier Hydroxylgruppen die bivalente Natur des Sauerstoffs das Aufhören einer derartigen Reaction im ersten Stadium bedingt, führt die Trivalenz des Stickstoffs zu einer zweifachen Umwandlung, wenn sich drei Amidgruppen an denselben Kohlenstoff angelegt haben:



$$(\overset{'}{X})C\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} = (\overset{'}{X})C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + H_2O \quad (1)\ (\overset{'}{X})C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix} = (\overset{'}{X})C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + NH_3$$



$$(2)\ (\overset{'}{X})C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} = (\overset{'}{X})CN.$$

Derartig war die Reaction, welche die Bildung von Cyanwasserstoff aus Nitroform veranlasste. Derartig war ebenfalls die Zersetzung, welche Wichelhaus dem Körper $HC\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$ gab, als er $HC(NH_2)_3$ zu erhalten suchte.

V. Carbonderivate, $\overset{''''}{(R)}$ C.

In diese Gruppe reihen sich schliesslich diejenigen der Methanderivate, welche sich vom ursprünglichen Körper durch Ersetzung der sämmtlichen Wasserstoffatome herleiten lassen. Die Eintheilung, wodurch diese ausgedehnte Reihe übersichtlich wird, lässt sich auf das früher gewählte Princip zurückführen, stützt sich somit ganz auf die Natur der am Kohlenstoff gebundenen Gruppen; in erster Linie stellen sich:

A. Diejenigen Glieder, worin sämmtliche Kohlenstoffvalenzen sich einatomigen Elementen angelegt haben:

1. CCl_4 (Chlorkohlenstoff). Regnault. A. P. (2) LXXI. 377.

Physikalische Beschaffenheit. D. 5,245 — 5,415 (Rechnung 5,328) Sp. 78° (Regnault) 78°,1 bei 0,7483 Mr. (Pierre A. P. (3) XXXIII. 199). Die Dampfspannung (F) gab Regnault durch die Formel:

$$F = 12{,}0962331 - 9{,}137518\,\alpha^{t+20^0} - 1{,}967489\,\beta^{t+20^0}$$
$$(\mathrm{l}.\alpha = 1{,}999712;\ \mathrm{l}.\beta = 1{,}994978),$$

die Wärmecapacität durch $0{,}198\,t + 0{,}00009064\,t^2$, während Hirn $0{,}1902982\,t + 0{,}0_{(3)}3288252\,t^2 - 0{,}0_{(5)}19397\,t^3 + 0{,}0_{(8)}52\,t^4$ fand (A. P. (4) X. 63). Troost und Hautefeuille fanden die Zusammendrückbarkeit bei Druckänderung von $^1/_2$ auf 1 Atm. um 1,38 und 1,367 Proc. höher bei resp. 100° und 180°, als die dem Boyle'schen Gesetze entsprechenden Werthe; der Ausdehnungscoëfficient ergab sich als 0,0047 (100°—125°) und 0,00414 (125°—180°) (C. r. LXXXIII. 333). Für diejenige des flüssigen Körpers fand Pierre (l. c.) $0{,}0011838443 + 0{,}0_{(5)}18065\,t + 0{,}0_{(8)}78\,t^2$, Hirn (l. c.) $0{,}0010671883 + 0{,}0_{(5)}35651\,t + 0{,}0_{(7)}149\,t^2$. S. 1,599 (Regnault) 1,6298 (Pierre, Hirn). Sm. — 24°73 (Regnault). Brechungsindex A 1,45789; B 1,46753; G 1,4729 (Haagen. P. A. CXXXI. 117).

Chemisches Verhalten. Bildet sich aus Chloroform und Chlor, somit ebenfalls aus den niedriger gechlorten Methanderivaten (Regnault. l. c.). Umgekehrt findet bei Reduction

Rückbildung statt, durch Natriumamalgam zu Chloroform und Chlormethylen (Regnault), ebenfalls durch Zink und Salzsäure (Geuther. A. C. CVII. 212), während Jodkalium, Kupfer und Wasser sogar Methanbildung herbeiführen (Berthelot. A. P. (3) LI. 48).

2. CCl_3Br. Paterno. Gazz. chim. ital. 1871. 593.

Sp. 104°,3 (Paterno) 103° — 104° bei 0,751 Mr. (Friedel, Sylva. S. C. (2) XVII. 538). S. 2,058 bei 0°; 2,017 bei 19°; 1,842 bei 99°,8 (Paterno) 2,06 bei 0°; 2,016 bei 21° (Friedel).

Es bildet sich aus Chloroform und Brom; zersetzt sich allmählig unter Bromausscheidung.

3. CCl_2Br_2 und $CClBr_3$ scheinen Paterno (l. c.) und Bolas, Groves (Chem. Soc. J. (2) IX. 713) bei Einwirkung von Brom auf Chloroform ebenfalls erhalten zu haben.

4. CBr_4 **(Bromkohlenstoff).** Bolas, Groves. Chem. Soc. J. (2) VIII. 161; IX. 713.

Die Dampfspannung wurde bei verschiedenen Temperaturen beobachtet; schon bei 160° findet Bromausscheidung statt, während bei 189°,5 der Gesammtdruck der Zersetzungsproducte 1 Atm. erreicht hat. Sm. 91°.

Es bildet sich aus Bromo- und Jodoform durch Brom, in geringer Menge ebenfalls aus Chloroform; Antimon und Jod erleichtern die Reaction; in der nämlichen Weise wirkt Zusatz von Kalilauge (Habermann. A. C. CLXVII. 174). Schliesslich entsteht es durch doppelten Umtausch des Chlorkohlenstoffs mit Bromverbindungen derjenigen Metalle, welche ein niederes Atomgewicht haben (Gustavson. A. C. CLXXII. 173).

Durch Reduction vermittelst Natriumamalgam findet wieder Rückbildung von Bromoform und Brommethylen statt, merkwürdigerweise führt auch Ammoniak diese Umbildung herbei.

5. CJ_4 **(Jodkohlenstoff).** Gustavson. A. C. CLXXII. 173.

S. 4,32 bei 20°,2; K. regulär (Jerofeief, Friedel. S. C. XXI. 482).

Bildet sich vermittelst Jodaluminium aus Chlorkohlenstoff.

Die Zersetzbarkeit, welcher sämmtliche organische Jodverbindungen unterliegen, ist hier besonders ausgeprägt und führt zum gänzlichen Zerfallen in Jod und Kohlenstoff. Wasser ist schon im Stande, die Rückbildung in Jodoform herbeizuführen; dasselbe bewirkt selbstverständlich auch Jodwasserstoff. Chlor und Brom ersetzen sämmtliches Jod unter Bildung von resp. Chlor- und Bromkohlenstoff.

Betrachtungen über die Halogenderivate.

Aeusserst merkwürdig ist in diesen Körpern das veränderte Verhalten des Kohlenstoffs, nachdem seine sämmtlichen Valenzen durch Halogene gesättigt sind. Die bestimmt negative Natur, die genanntes Element hierdurch erhalten hat, führt nicht nur zu einer viel leichteren Zersetzbarkeit der genannten Producte, sondern auch zu einer ganz anderen Zersetzungsweise: der Chlorobrom- und der Bromkohlenstoff verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur oder etwas darüber das Brom, während z. B. Bromoform dazu gänzlich unfähig war; das Brom haftet im ersten Falle dem Kohlenstoff an, wie Jod im Jodmethyl; die Zersetzbarkeit des Jodkohlenstoffs schliesslich lässt diejenige des Jodmethyls weit hinter sich zurück. Sodann aber ist die geänderte Zersetzungsweise höchst auffällig, und darauf zurückführbar, dass mit der grössten Leichtigkeit Wasserstoff statt der Halogene eintritt, in der Weise, dass sogar Wasser die Reduction vom Jodkohlenstoff zu Jodoform herbeiführt, während Ammoniak die entsprechende Umwandlung beim Bromkohlenstoff bewirkt.

Hierauf beziehen sich ebenfalls die Ergebnisse des Siedepunktsvergleiches folgender Verbindungen: H_4C — permanent; H_3CCl — 20°; H_2CCl_2 — 40°,5; $HCCl_3$ — 62°; CCl_4 — 77°; das zuerst eintretende Chloratom erhöht den Siedepunkt wenigstens um 80°, das zweite um 60°, das dritte um 22°, das vierte um 15°; nachdem somit die negative Natur der Gruppe, woran das ersetzte Wasserstoffatom gebunden ist, schärfer hervortritt, führt die Ersetzung eine geringere Siedepunkts-

änderung herbei. Henry erkannte die allgemeine Gültigkeit (B. B. VI. 734) dieses Satzes, der sich hier noch weiter verfolgen lässt. Bei Einführung von Brom in Chloro- oder Bromoform steigt der Siedepunkt um etwa 44°, während derselbe von Methan auf Brommethyl wenigstens um 113° wächst, somit auch der Siedepunktsunterschied zwischen letzterem Körper und Bromoform (149°) weit mehr als das Doppelte von 44° ist.

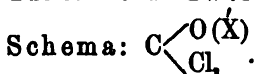
Schliesslich sei hier noch der an diesen Verbindungen bestätigten Regelmässigkeit Erwähnung gethan (Gustavson. l. c.), dass Chlor sich durch Brom und Jod vermittelst Halogenverbindungen der leichten Metalle ersetzen lässt, und das Umgekehrte von denjenigen der Schwer-Metalle herbeigeführt wird. In Anschluss hieran sei bemerkt, dass die von Paterno, Bolas und Groves beobachtete Umwandlung von Chloroform in die Körper CCl_2Br_2 und $CClBr_3$, sogar in Bromkohlenstoff, wohl nicht als Ersetzung von Chlor vermittelst Brom zu betrachten ist, dass hierbei vielmehr die entstandene Bromwasserstoffsäure eine obigen Ergebnissen gemässe Rolle spielt, somit diese Reaction in folgender Weise zu deuten ist:



$$HCCl_3 + Br_2 = BrCCl_3 + BrH = Br_2CCl_2 + ClH \text{ u. s. w.}$$

B. In einer zweiten Gruppe stellen sich diejenigen Carbonderivate zusammen, worin sich der Kohlenstoff theilweise oder ganz zweiatomigen Elementen angelegt hat; dieselbe zerfällt somit in vier Unterabtheilungen, jenachdem eins, zwei, drei oder vier Kohlenstoffvalenzen in dieser Weise gebunden sind:

a. Carbonderivate, worin der Kohlenstoff einfach durch ein zweiatomiges Element gebunden ist.



Schema: $C\langle{}^{O(X')}_{Cl_3}$.

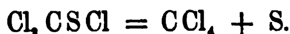
1. $C{}^{OCCl_3}_{Cl_3}$ **(Perchlormethyläther).** Regnault. A. P. (2) LXXI. 396.

S. 1,594. Bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf

vierfach gechlortes Methyloxyd; scheint bei weiterer Chlorirung in Chlorkohlenstoff (CCl_4) zu zerfallen; ob dabei etwa Perchlormethylalkohol $\left(C^{OCl}_{Cl_3}\right)$ entsteht, ist nicht angegeben.

2. $C^{SCl}_{Cl_3}$ **(Perchlormethylmercaptan).** Rathke. B. B. III. 858.

Zersetzt sich in der Hitze nach der Gleichung:

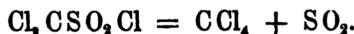


$$Cl_3CSCl = CCl_4 + S.$$

3. $C^{SO_2Cl}_{Cl_3}$ **(Perchlormethylsulfonchlorid).** Berzelius, Marcet. Gilbert's Ann. XLVIII. 161.

D. 7,43 (Kolbe. A. C. LIV. 145) (Rechnung 7,543). Sp. 170°. Sm. 135°.

Bildet sich durch Oxydation des Perchlormethylmercaptans (Rathke. l. c.), zersetzt sich in der Hitze ganz wie dieser Körper gemäss der Gleichung:

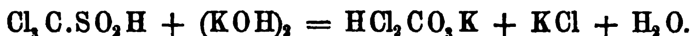


$$Cl_3CSO_2Cl = CCl_4 + SO_2.$$

Auch die Verbindung $Cl_3C.SO_2Br$ wurde von Kolbe (l. c.), $Br_3C.SO_2Br$ von Berthelot (A. P. (3) LIII. 145) (Sp. 150—200°) erhalten.

4. $C^{SO_2H}_{Cl_3}$. Kolbe. l. c.

Aus obigem Chlorid durch Reduction (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür oder Wasserstoff in stat. nasc.; siehe auch Löw. Z. f. Ch. V. 82) als krystallinischer Körper erhalten, ist es seiner Natur nach nicht bestimmt festgestellt; von Kolbe zwar als Säure betrachtet, erhielt erst Löw bestimmte Salze. Von Chlor und Brom wird es in die oben angeführten Verbindungen verwandelt; von Salpetersäure in ein Nitroproduct, vielleicht $Cl_3C.SO_2NO_2$, da es wenigstens zu Methylmercaptan reducirt wird. Vermittelst Kali findet eine merkwürdige Umwandlung statt, durch folgende Gleichung ausgedrückt:



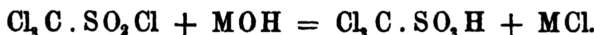
$$Cl_3C.SO_2H + (KOH)_3 = HCl_2CO_3K + KCl + H_2O.$$

Das ganze Verhalten, besonders letztere Zersetzung, deutet auf

die mögliche Bildung eines Isomeren $HCl_2C.SO_2Cl$ bei Reduction des Perchlorids hin.

5. $C^{SO_3H}_{Cl_3}$ **(Trichlormethylsulfonsäure).** Kolbe. l. c.

Sp. 160° (unter Zersetzung). Sm. 130°. Starke Säure, deren Salze sich aus dem Chlorid $Cl_3C.SO_2Cl$ durch Alkalien bilden:



$$Cl_3C.SO_2Cl + MOH = Cl_3C.SO_3H + MCl.$$

Von Wasserstoff in stat. nasc. wird es zur Bichlormethylsulfonsäure reducirt.

Die Salze des entsprechenden Bromderivates wurden wahrscheinlich von Berthelot aus dem angeführten Körper $Br_3C.SO_2Br$ erhalten (l. c.).

6. $C^{SCCl_3}_{Cl_3}$ **(Perchlorschwefelmethyl).** Riche. C. r. XXXIX. 910.

Bildet sich aus dem vierfach gechlorten Schwefelmethyl vermittelst Chlor; weitere Chlorirung führt zur Bildung von Chlorkohlenstoff (CCl_4) vielleicht neben Perchlormethylmercaptan.

b. Carbonderivate, worin der Kohlenstoff mit zwei Valenzen an zweiatomigen Elementen gebunden ist. Schema: $C\begin{cases}O(X)\\O(X)\\ \| Cl_2\end{cases}$ und $C\begin{cases}\| O\\ \| Cl_2\end{cases}$.

1. CO **(Kohlenoxyd).** Priestley.

Dieser Körper ist in erster Linie hierherzuzählen als Repräsentant des besonderen Falles, worin ausser doppelter Bindung am bivalenten Sauerstoff der Kohlenstoff nichts weiteres trägt.

Physikalische Beschaffenheit. D. 0,9409 (Clément Desormes) 0,96779 (Wrede. Handw. Buch 455) 0,9673 (Regnault. „Relation des expériences etc.") (Rechnung 0,9588). Bis jetzt nicht verflüssigt (Natterer. P. A. XCIV. 436), fand Regnault (l. c.) für das Verhalten dem Druck gegenüber:

$$\frac{\alpha}{\delta} = \frac{h}{0,76}\{1 + 0,006033(h - 0,76) - 0,000706(h - 0,76)^2\}$$

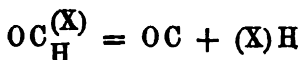
worin α die Dichte beim Druck h, δ diejenige bei 0,76 Mr. bezeichnet. Reibungscoëfficient 0,000184 (Meyer. P. A. CXLIII. 14; CXLVIII. 526). S. W. 0,245 (Regnault. C. r. XXXVI. 676). Der Brechungsindex, früher schon von Dulong bestimmt, ist nach Crouillebois C 1,000301; E 1,00035; G 1,000391 (C. r. LXVII. 692). Ueber das Spectrum siehe Lielegg. W. B. LVI. (2) 24; LVII. (2) 593; Watts. P. M. (4) XXXIV. 437; Wüllner. P. A. CXLIV. 481.

Absorptionscoëfficient für Wasser: $0,032874 - 0,00081632\,t + 0,0_{(4)}16421\,t^2$ (Bunsen. A. C. XCIII. 17); für Kohle 6,03 (Wasserstoff 1; Smith. Chem. News. XVIII. 121).

Chemisches Verhalten. α. Bildungsweisen.

In erster Linie stellt sich die directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Sauerstoff, die sich nach Barreswil bei höherer Temperatur immer unter directer Kohlenoxydbildung vollzieht (J. P. LXII. 298); jedenfalls tritt dieselbe auch bei ungenügender Sauerstoffanwesenheit auf, so beim Erhitzen von Kohlenstoff mit Oxyden, Wasser, Sulfaten (Clément Desormes. Handw. Buch. 453; Bunsen. A. C. LXXXV. 137). Hierzu wäre auch die theilweise Oxydation zu zählen, die beispielsweise bei der Elektrolyse von Methylalkohol zur Kohlenoxydbildung führt (Renard. C. r. LXXX. 236), sowie vielleicht diejenige, welche beim starken Erhitzen des Methans mit Kohlensäure stattfindet (Thénard. C. r. LXXVI. 517), wiewohl sich letzteres auch auf Reduction der Kohlensäure zurückführen liesse. Die Wärme, welche sich bei Vereinigung von Kohlenstoff (Holzkohle) und Sauerstoff zu Kohlenoxyd entwickelt, wurde von Favre und Silbermann auf 2480,62 Cal. berechnet (C. r. XX. 1565).

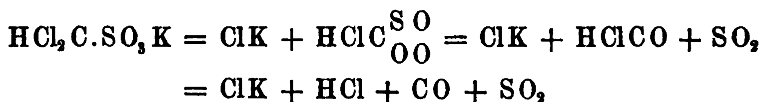
Die grosse Reihe der anderen hier zu betrachtenden Bildungsweisen des Kohlenoxyds lässt sich auf folgendes Gesammtschema zurückführen:



$$OC_{H}^{(X)} = OC + (X)H$$

Zuerst gehören einige Reactionen hierher, wobei sich die Verbindung $OC{}^{Cl}_{H}$ erwarten lässt; zwar meint Schützenberger (C. r. LXVI. 666; LXX. 1134), dass dieselbe existenzfähig ist, folgende Zersetzungen aber zeigen, dass sie äusserst leicht in Salzsäure und Kohlenoxyd zerfällt, somit obiger Gleichung gemäss, wenn man nur darin Cl statt (X) setzt.

Bei Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Chloroform erhielt Armstrong Kohlenoxyd (B. B. II. 712); da im Allgemeinen erster Körper den Chlorverbindungen zwei Atome Chlor entzieht und dieselben durch Sauerstoff ersetzt, liesse sich hier die oben angeführte Verbindung erwarten, statt deren entstehen jedoch Kohlenoxyd und Salzsäure. Auch die Kohlenoxydbildung aus Chlorphosphor und Ameisensäure lässt sich in dieser Richtung deuten; schliesslich wohl auch diejenige, welche beim Erhitzen von bichlormethylsulfonsaurem Kali vor sich geht und sich wahrscheinlich durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt (Kolbe. A. C. LIV. 145):

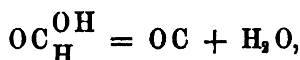


$$HCl_2C.SO_3K = ClK + HClC{}^{SO}_{OO} = ClK + HClCO + SO_2$$
$$= ClK + HCl + CO + SO_2$$

Aehnliches lässt sich wohl von der entsprechenden Bromverbindung behaupten; dieselbe $\left(OC{}^{H}_{Br}\right)$ versuchte auch Armstrong (l. c.) vermittelst Bromoform und Schwefeltrioxyd darzustellen, erhielt aber ebenfalls nur die Zersetzungsproducte, Kohlenoxyd und Bromwasserstoff. Ganz daneben stellt sich die Beobachtung Hermann's (A. C. XCV. 211), dass bei der Einwirkung von Kali auf Bromoform Kohlenoxyd entsteht, welches sein Auftreten wohl auch der Zwischenbildung des Körpers $OC{}^{H}_{Br}$ verdankt. Dasselbe scheint mit der entsprechenden Jodverbindung der Fall zu sein, da ja Würtz (C. r. XLIII. 478) aus Jodoform und Acetas argenti Kohlenoxyd erhielt.

Neben diesen Gliedern der Gruppe $OC{}^{(X)}_{H}$, welche sich durch sofortiges Zersetzen auszeichnen, stellen sich andere, die zwar an und für sich existenzfähig, jedoch unter Wirkung von bestimmten Agentien eine ganz analoge Zersetzung erfahren.

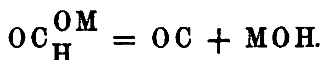
Die Ameisensäure wird beispielsweise durch Hitze, vermittelst Platinschwamm (Berthelot. C. r. LIX. 861, 901) und durch wasserentziehende Mittel, wie Schwefelsäure und Jodwasserstoff, in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt:



$$OC{}^{OH}_{H} = OC + H_2O,$$

dazu ist bestimmt auch die Kohlenoxydbildung zurückzuführen, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure, sowie von Jodwasserstoff auf Cyanwasserstoff stattfindet (Fownes. A. C. XLVIII. 38; Berthelot); ebenfalls diejenige, welche bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Ameisensäuremethylester unter gleichzeitiger Bildung von Methan beobachtet wurde (Berthelot). Dieselbe Zwischenbildung der Ameisensäure ist auch bei Zersetzung des Nitromethans durch Schwefelsäure die Ursache der Kohlenoxydentwicklung (Preibisch, Meyer. l. c).

An die Seite der Ameisensäurezersetzung stellt sich dann diejenige ihrer Salze und Ester:



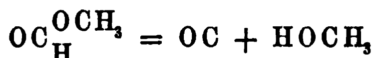
$$OC{}^{OM}_{H} = OC + MOH.$$

So erhielt Berthelot (A. P. (3) LIII. 75) beim Erhitzen des Barytsalzes Kohlenoxyd, wobei die früher entwickelte Zersetzungsgleichung:

$$\frac{d.Y}{d.t} = c(P - Y)$$

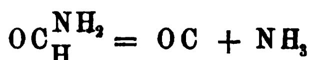
geprüft wurde. Heintz beobachtete aus derselben Verbindung dasselbe Product bei Einwirkung von Chlorschwefel (P. A. XCVIII. 458). Volhardt schliesslich erhielt beim Erhitzen von Ameisensäuremethylester Kohlenoxyd, wahrscheinlich

unter gleichzeitiger Bildung von Methylalkohol (A. C. CLXXVI. 128):



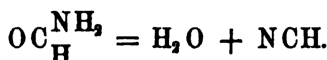
$$OC_{H}^{OCH_3} = OC + HOCH_3$$

In letzter Linie stellt sich die Zersetzung des Formamids in der Hitze (Berend. A. C. CXXVIII. 335), welche einerseits obigem Schema gemäss zur Kohlenoxydbildung führt:



$$OC_{H}^{NH_2} = OC + NH_3$$

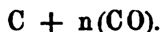
anderseits unter Abspaltung von Cyanwasserstoff vor sich geht:



$$OC_{H}^{NH_2} = H_2O + NCH.$$

β. Zersetzung und Umwandlung.

Die Spaltung des Kohlenoxyds in die beiden Elemente scheint erst in sehr hoher Temperatur vor sich zu gehen. Vergebens wurde es von Buff und Hofmann durch elektrisches Glühen versucht (A. C. CXIII. 129). Deville erzielte dieselbe (C. r. LIX. 873; LX. 317) durch Hitze; Berthelot, Thénard und Brodie wahrscheinlich ebenfalls durch den elektrischen Funken (C. r. LXXVI. 517; P. R. XXI. 245). Dabei entsteht eine Reihe Condensationsproducte, nach Brodie Glieder einer Gruppe von der Gesammtformel:



$$C + n(CO).$$

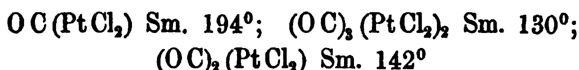
Fast ebenso schwierig erfolgt die Reduction: Jodwasserstoff ist dazu unfähig (Berthelot); Brodie erreichte jedoch vollständige Rückbildung zu Methan vermittelst des elektrischen Funkens in einer Wasserstoffatmosphäre (P. R. XXI. 245). Nicht unwahrscheinlich verdankt die Methanbildung beim Erhitzen der ameisensauren Salze (Berthelot. A. P. (3) LIII. 75) theilweise wenigstens die Reduction des entstandenen Kohlenoxyds durch ebenfalls gebildeten Wasserstoff; wenigstens liess sich dieselbe vermittelst Schwefelwasserstoff und Eisen oder Phosphorwasserstoff (A. P. (3) LIII. 69) herbeiführen.

Hieran schliesst sich die Additionsfähigkeit des Kohlenoxyds:

1. Bildung von Ameisensäure. Das Kohlenoxyd kann sich direct an Kalihydrat anlegen unter Bildung von ameisensaurem Kali (Berthelot. A. P. (3) LXI. 463); die Einwirkung wird von Wärmeentwicklung begleitet: 11,700 Cal. (mit Natron; A. P. (5) V. 316).

2. Verbindung mit Kupferchlorür. Leblanc fand zuerst (C. r. XXX. 483), dass sich Kohlenoxyd in Kupferchlorür und -sulfit leicht löst, und im ersten Fall die gelöste Menge derjenigen des vorhandenen Kupfers proportional ist, während sich sämmtliches Gas im luftleeren Raum oder beim Sieden wieder in Freiheit setzt. Nach mehreren Untersuchungen in dieser Richtung (Böttger. A. C. CIX. 351; Bunsen. Gas. Meth. 100) erhielt Berthelot eine bestimmte krystallinische Verbindung (A. P. (3) XLVI. 488), deren Zusammenstellung der freien Zersetzung wegen nicht sicher festgestellt werden konnte (etwa $4(Cu_2Cl_2)3(CO)7(H_2O)$ oder $(Cu_2Cl_2)(CO)(H_2O)$).

3. Verbindungen mit Platinchlorür. Schützenberger erhielt bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Platin drei Producte:

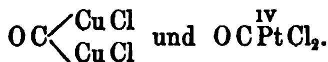


$$OC(PtCl_2)\ \text{Sm. } 194^0; \quad (OC)_3(PtCl_2)_2\ \text{Sm. } 130^0;$$
$$(OC)_2(PtCl_2)\ \text{Sm. } 142^0$$

(C. r. LXVI. 666; LXX. 1134); beim Erhitzen geht letzteres allmählig in ersteres über unter Verlust von Kohlenoxyd, während umgekehrte Umwandlung durch Zusatz von Kohlenoxyd herbeigeführt wird.

Ob schliesslich die Löslichkeit des Kohlenoxyds in Cyanwasserstoff ebenfalls auf Bildung eines Additionsproducts zurückführbar ist, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden (Böttinger. B. B. IX. 1122).

Die Constitution obiger Verbindungen lässt sich in einfacher Weise durch nachstehende Formeln wiedergeben:



$$OC\langle^{CuCl}_{CuCl} \quad \text{und} \quad OC\overset{IV}{Pt}Cl_2.$$

Was dabei wichtig erscheinen muss (und hier sei beiläufig auf die Fähigkeit des Kohlenoxyds hingewiesen, sich Kalium anzulegen (Liebig. A. C. XI. 182)), ist die Neigung des Kohlenstoffs im Kohlenoxyd, sich an Metalle zu binden, somit seine negative Natur; wieder eine Folge des anhaftenden Sauerstoffs, deren Einfluss auf den Charakter dieser Verbindung demjenigen in der Ameisensäure und im Nitromethan vollständig gleich ist: sie theilt ihr chemisches Verhalten dem Körper mit, in den sie eintritt.

2. $OCCl_2$ (Kohlenoxydchlorid). Davy. P. T. 1812. 144.

Physikalische Beschaffenheit. D. 3,6808 (Davy) 3,4249 (Thomsen) 3,505 (Emmerling, Lengyel. A. C. Suppl. VII. 101) (Rechnung 3,4254). Sp. $8^0,2$ bei 756,4. S. 1,432 bei 0^0 1,392 bei $18^0,6$ (Emmerling, Lengyel. l. c.).

Chemisches Verhalten. *a.* Bildungsweisen.

Directe Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd zu obiger Verbindung findet unter Einfluss des Sonnenlichts statt (Davy. l. c.; Wilm, Wischin. Z. f. Ch. 1868. 5), und bei Anwesenheit von Platinschwamm (Schützenberger. C. r. LXVI. 666); wenn das Chlor in stat. nasc. dem Kohlenoxyd zugeführt wird, findet ebenfalls Verbindung statt; so entsteht Chlorkohlenoxyd aus siedendem Chlorantimon (Hofmann. A. C. LXX. 139), stark erhitztem Chlorkohlenstoff (Schützenberger. C. r. LXVI. 666), Chlorblei und Chlorsilber (Göbel) beim Zusammenbringen mit Kohlenoxyd; wenn letzteres in stat. nasc., wie z. B. aus Kohlensäure und Kohlenstoff dem Chlor zugeführt wird, findet dasselbe statt (Schiel. Z. f. Ch. VII. 220); treten schliesslich beide in stat. nasc. auf, so wird noch einmal Kohlenoxychlorid gebildet, wie beim Erhitzen von Kohlensäure und Chlorkohlenstoff (Schützenberger l. c.).

Eine zweite Reihe von Bildungsweisen besteht in Ersatz von zwei Chloratomen im Chlorkohlenstoff durch Sauerstoff; Schützenberger erzielte dies vermittelst Zinkoxyd (C. r. LXVI.

747) und Schwefeltrioxyd (B. B. II. 556); Gustavson benutzte hierzu Phosphorpentoxyd (B. B. V 30).

In dritter Linie stellt sich als Bildung des Kohlenoxyds Ersatz eines Chlor- und Wasserstoffatoms, somit eines Salzsäuremoleküls im Chloroform. Schon an und für sich ist unter Einfluss des Sonnenlichts letztere Verbindung im Stande, mit Sauerstoff die betreffende Umwandlung zu erfahren:



$$HCCl_3 + O = Cl_2CO + HCl.$$

Daher die Angabe, dass nur reines Chloroform dieser Zersetzung unterliegt; Beimischung von etwa Wasser oder Alkohol zerstört ja das entstandene Product (Schacht. Arch. Pharm. (3) VII. 543). Von zwei Gesichtspunkten aus lässt sich diese Thatsache betrachten: einerseits ist es möglich, dass die Anhäufung der negativen Chloratome im Chloroform das leichte Austreten davon veranlasst, wie dies in einer anderen Reihe von Verbindungen sehr bestimmt hervortrat; anderseits könnte man hier an einfache Oxydation denken, unter Zwischenbildung des Products $Cl_2C^{OH}_{Cl}$, das sich dann, früheren Bemerkungen entsprechend, unter Salzsäureausscheidung in Kohlenoxychlorid umwandeln würde. Dazu gehört jedenfalls die Bildung des genannten Körpers aus Chloroform vermittelst Chromsäure (Emmerling, Lengyel. l. c.). Schliesslich sei noch hier angeführt, dass schon Serullas (A. P. (2) XXII. 183) bei Einwirkung von Chlor auf feuchtes Jodoform Chlorkohlenoxyd erhielt.

In letzter Linie stellen sich als Bildungsweisen des besprochenen Körpers die Zersetzungen, welche folgende chlorirte Verbindungen in der Hitze erfahren:

Die Salze der Trichlormethylsulfonsäure (Kolbe. A. C. LIV. 145):



$$Cl_3C.SO_3K = ClK + SO_2 + OCCl_2$$

Das Perchlormethyloxyd, dessen Siedepunkt (100°), wie

die Dampfdichte ergab, die Zersetzungstemperatur ist (Regnault. A. P. (2) LXXI. 396):



$$Cl_3COCCl_3 = CCl_4 + OCCl_2.$$

Schliesslich die Verbindung von Platinchlorür und Kohlenoxyd (Schützenberger. C. r. LXX. 1134):



$$OCPtCl_2 = Pt + OCCl_2$$

β. Zersetzung und Umwandlung.

Von Metallen (Zink, Zinn, Arsenik und Antimon) wird das Kohlenoxychlorid unter Verlust seines Chlors in Kohlenoxyd verwandelt (Davy. l. c.). Es sei hier auch noch der Verbindung erwähnt, von Butlerow mit Zinkmethyl erhalten (Z. f. Ch. 1863. 484), welche sich mit Wasser unter Kohlenoxyd-, vielleicht auch Methanbildung zersetzt.

$OCBr_2$. Das entsprechende Bromid wurde nur beiläufig von Emmerling, Lengyel (l. c.) als Oxydationsproduct vom Bromoform erwähnt.

3. $SCCl_2$. Kolbe. A. C. XLV. 43; LIV. 147.

Sp. 70° (Kolbe); 67° (Rathke. A. C. CLXVII. 195).

Der Körper, den Kolbe u. A. aus Chlorkohlenstoff und Schwefelwasserstoff erhielt, wurde von Rathke als Mischung betrachtet (auch Gmelin war dieser Ansicht), und nach ihm stellt sich das eigentliche Sulfokohlenchlorid vermittelst Silber aus Perchlormethylmercaptan dar:



$$Cl_3CSCl + (Ag)_2 = 2AgCl + Cl_2CS.$$

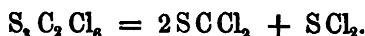
Zweifelsohne hat auch schon Riche diese Verbindung beim Erhitzen des Perchlorschwefelmethyls auf 156°—160° erhalten (C. r. XXXIX. 910), da ja die Dichte des entstehenden Dampfes auf Zerfallen in zwei Moleküle hinwies, und dasselbe wohl ganz demjenigen des Perchlormethyloxyds ähnlich vor sich gehen wird, somit folgender Gleichung gemäss:



$$Cl_3CSCCl_3 = CCl_4 + SCCl_2.$$

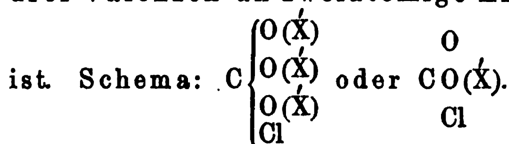
4. $S\left(C{Cl_2 \atop SCl}\right)_2$. Rathke. l. c. und B. B. V. 799.

Flüssigkeit, die sich beim Sieden folgender Gleichung gemäss zersetzt:



$$S_3C_2Cl_6 = 2SCCl_2 + SCl_2.$$

c. Carbonderivate, worin der Kohlenstoff mit drei Valenzen an zweiatomige Elemente gebunden ist. Schema:

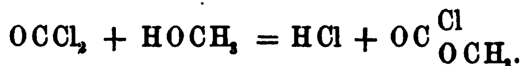


$$C\begin{cases}O(\overset{\prime}{X})\\O(\overset{\prime}{X})\\O(\overset{\prime}{X})\\Cl\end{cases} \text{ oder } CO(\overset{\prime}{X}) \text{ mit } O \text{ und } Cl.$$

1. $OC{}^{Cl}_{OCH_3}$ **(Chlorkohlensäuremethylester).** Dumas, Péligot. A. P. (3) LVIII. 52.

Sp. 73° (Dumas, Péligot) 66°,5—67°,5 (Meyer, Wurster. B. B. VI. 965).

Wurde aus Kohlenoxychlorid und Methylalkohol erhalten:

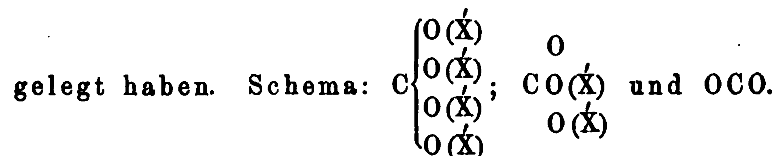


$$OCCl_2 + HOCH_3 = HCl + OC{}^{Cl}_{OCH_3}.$$

Henry meint, dieselbe Verbindung vermittelst Chlor aus Ameisensäuremethylester dargestellt zu haben (B. B. VI. 742); der grösste Theil des Chlors tritt dabei jedoch in die Methylgruppe ein und führt zu dem erwähnten isomeren Product (p. 135).

2. $(H_3CS)_2C{}^{Br}_{SBr}$. Berend. A. C. CXXVIII. 333.

d. Carbonderivate, worin sich sämmtliche Kohlenstoffvalenzen zweiatomigen Elementen angelegt haben. Schema:



$$C\begin{cases}O(\overset{\prime}{X})\\O(\overset{\prime}{X})\\O(\overset{\prime}{X})\\O(\overset{\prime}{X})\end{cases};\quad CO(\overset{\prime}{X}) \text{ mit } O \text{ und } O(\overset{\prime}{X}) \text{ und } OCO.$$

1. In erster Linie stellt sich hier das **Kohlendioxyd** (CO_2), eins der am längsten bekannten Gase; von Lavoisier in seiner wahren Zusammensetzung erkannt.

Physikalische Beschaffenheit. D. 1,5241 (Regnault. C. r. XXXVI. 676) (Rechnung 1,5224). Ausdehnungscoëfficient

0,003719 (Regnault. l. c.) 0,00366087 (Magnus) 0,003706 (Jolly. P. A. Jubelband. 82). Cazin fand denselben Werth auch bei 9 Atmosphären (C. r. LXIX. 400; A. P. (4) XX. 251); Amagat sah denselben in höherer Temperatur etwas abnehmen (A. P. (4) XXIX. 246). Das Verhalten dem Druck gegenüber stellte Regnault in die Formel zusammen:

$$\frac{\alpha}{\delta} = \frac{h}{0{,}76}\{1 + 0{,}0085318\,(h - 0{,}76) - 0{,}0_{(5)}72857\,(h - 0{,}76)^2\},$$

worin α die Dichte beim Druck h, δ diejenige bei 0,76 Mr. bezeichnet („Relation des expériences etc."). Siehe auch in dieser Hinsicht Amagat (C. r. LXVIII. 1170 und A. P. (4) XXIX. 246); Natterer (P. A. XCIV. 436); Thilorier (A. P. (2) LX. 427); Andrews (P. A. Erg. Bd. V. 64); Narr (P. A. CXLII. 123); Mendelejeff (B. B. IX. 1311, 1341); Recknagel (P. A. Erg. Bd. V. 563). Reibungscoëfficient 0,00016 (Meyer. P. A. CXLIII. 14; CXLVIII. 526) (Siehe auch Graham: P. M. (4) XXVI. 409; Loschmidt. W. B. LXI (2) 367; LXII (2) 468: Wretschko. W. B. LXII. (2) 575.) S. W. 0,2164 (Regnault. C. r. XXXVI. 676). (Siehe auch: Relation des expériences etc.; Mortier. C. r. LXVIII. 95; Röntgen. P. A. CXLVIII. 580; Amagat. C. r. LXXVII. 1325; Zoch. P. A. CXXVIII. 497; Kundt. P. A. CXXXV. 337). Der Brechungsindex, schon von Biot und Arago, Dulong, Jamin bestimmt, fand Crouillebois auf: C 1,000395; E 1,000456; G 1,000496 (C. r. LXVII. 692). Ueber das Spectrum siehe Wüllner (P. A. CXLIV. 481).

Die Kohlensäure wurde von Faraday zuerst als Flüssigkeit erhalten (P. T. 1823. 193). Sp. —78°16 (Regnault. A. P. (3) XXVI. 257). Für die Dampfspannung (F) gab Andreëff (A. C. CX. 1) stützend auf Versuche von Faraday, Mitchell, Niemann und Thilorier, die Formel:

$$F = (37{,}03 + 0{,}99362\,t + 0{,}0068114\,t^2)\,0{,}76,$$

während Regnault (Relation des expériences etc.) fand:

$$\mathrm{l.}F = 5{,}6771989 - 2{,}2651888\,\alpha^{t+16} + 0{,}6888035\,\beta^{t+16}$$

(worin $\mathrm{l.}\alpha = 1{,}9947089$; $\mathrm{l.}\beta = 1{,}9910406$). Den Ausdehnungs-

coëfficienten, grösser als den der Gase (Thilorier. A. P. (2) LX. 427), fand Andreëff (l. c.) auf $0{,}0050733 + 0{,}0000478\,t$; die Zusammendrückbarkeit überstieg ebenfalls diejenige der anderen Flüssigkeiten (Natterer. W. B. V. 351; Andrews. P. A. Erg. Bd. V. 64). S. 0,83 (Thilorier. l. c.) 0,94695 (Andreëff. l. c.) Kritische Temperatur 30°92 (Andrews. l. c.). Durch freie Verdunstung geräth der flüssige Körper in festen Zustand; Sm. ungefähr — 100° (Thilorier. A. P. (2) LX. 432).

Den Absorptionscoëfficienten in Wasser fand Bunsen auf: $1{,}7967 - 0{,}07761\,t + 0{,}0016424\,t^2$ (Gasometrische Methoden, 161). Bei Druckänderung waren die Löslichkeitsverhältnisse nicht vollkommen dem Henry und Dalton'schen Gesetze gemäss (Khanonikoff und Longuinine. A. P. (4) XI. 412). (Siehe über Uebersättigung. Gernez. C. r. LXXX. 44.) Die bei der Absorption auftretenden Wärmeerscheinungen wurden von Berthelot und Thomsen bestimmt; ersterer fand die Wärmebildung bei gewöhnlicher Temperatur 5600 (C. r. LXXV. 480), letzterer 5880 Cal. pro Molekül (B. B. VI. 710).

Chemisches Verhalten.

α. Bildung des Kohlendioxyds.

1. In erster Linie bildet sich der in Rede stehende Körper durch Oxydation aller bis jetzt betrachteten Verbindungen. Zuerst soll die dabei auftretende Wärme betrachtet werden:

Verbrennungswärme des Kohlenstoffs. Schon von Lavoisier, Dulong und Despretz (C. r. VII. 871) bestimmt, wurde dieselbe immer zu niedrig (7624, 7300 und 7914) gefunden, weil die stattfindende Kohlenoxydbildung nicht in Betracht gezogen wurde. Favre und Silbermann fanden (C. r. XXI. 944) für Holzkohle 8080, für Retortenkohle 8047,3, für natürlichen Graphit 7796,6, für Hochofengraphit 7762,3, für Diamant 7824. Andrews fand für Holzkohle 7900 (P. M. (2) XXXII. 321).

Verbrennungswärme vom Methan. 13185 (Dulong. l. c.) (11092. Grassi) 13108 (Andrews. l. c.) 13063 (Favre, Silbermann. C. r. XX. 1734).

Verbrennungswärme vom Methylalkohol. 5304 (Favre, Silbermann. C. r. XXII. 483).

Verbrennungswärme der Ameisensäure. 2091 (Favre, Silbermann. l. c.). Als Berthelot auf die merkwürdige Thatsache hinwies, dass eine der Ameisensäure entsprechende Menge Kohlenoxyd eine kleinere Wärmemenge bei der Verbrennung entwickeln würde, somit die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd unter Wärmeabsorption vor sich gehen müsste (C. r. LIX. 817, 861, 901. Siehe auch Oppenheim. desgl. 814; Fleury. desgl. 865; Forster. Dict. of Chem. III. 1865), zweifelte Nordenskjöld die Richtigkeit der Favre, Silbermann'schen Bestimmung an (P. A. CIX. 189) und fand wirklich Thomsen (B. B. V. 957) einen Werth (60193 pro Molekül), wodurch obige Auffälligkeit verschwand; Berthelot erhielt jedoch bei neuen Bestimmungen 69900 (A. P. (5) V. 289).

Verbrennungswärme vom ameisensauren Methylester. 4197 (Favre, Silbermann. l. c.).

Verbrennungswärme des Kohlenoxyds. 2490 (Dulong. l. c.) 2402,7 (Favre, Silbermann. C. r. XX. 1565) 2431 (Andrews. l. c.).

Betrachtungen über die angegebenen Verbrennungswärmen.

Der Unterschied, welchen die verschiedenen Kohlenstoffmodificationen in Hinsicht der Verbrennungswärme zeigen, ist eine directe Folge der früher über die Ursache dieser Allotropie aufgestellten Ansichten: die Kohlenstoffmoleküle sind im Diamant, Graphit und amorpher Kohle verschieden in Grösse und Bau, verschieden auch (was bei festen Körpern speciell berücksichtigt werden muss) in gegenseitigem Zusammenhang. Wenn man hierbei noch in Betracht zieht, dass nach Weber sämmtliche Modificationen in höherer Temperatur sich in dieselbe umgestalten, so muss die Verschiedenheit der Verbrennungswärme gänzlich in der Wärmemenge wiederzufinden sein, welche den Kohlenstoffmodificationen zugefügt werden muss, um das gleiche Endstadium zu erreichen. Leider lässt

sich mit den Weber'schen Angaben eine derartige Berechnung noch nicht ausführen. (Siehe noch in dieser Hinsicht: Hermann. B. B. I. 84.)

Die angeführten Zahlen deuten auch für die anderen Verbindungen auf höchst complicirte Vorgänge hin, nicht nur, dass bei der Verbrennung eine Trennung der Moleküle stattfindet (was nur bei Flüssigkeiten in Betracht kommt und sich da aus specifische Wärme und latente Dampfwärme berechnen lässt), sondern die chemischen Wirkungen sind niemals einfacher Art, wodurch die Verbrennungswärme immer etwa Summe oder Differenz mehrerer Unbekannten ist und Untersuchungen in dieser Richtung bis jetzt nur zu einer Reihe von unauflöslichen Gleichungen geführt haben. Hermann versuchte dieselben in einfacher Form zu gestalten, indem er als Haftwärme die Wärmeentwicklung, welche bei Bindung zweier Atome stattfindet, bezeichnete und dieselbe durch das Symbol (A . B) ausdrückte (worin A und B die betreffenden Atome) (B. B. I. 18). Die obenangeführten Zahlen führen dann zu folgenden Gleichungen:

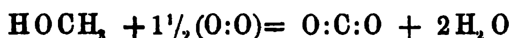
Verbrennung von Methan:



$$CH_4 + 2(O:O) = O:C:O + 2H_2O$$

$$4(C.O) + 4(H.O) - 4(C.H) - 4(O.O) = 16 \times 13100$$

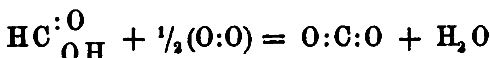
Verbrennung von Methylalkohol:



$$HOCH_3 + 1\tfrac{1}{2}(O:O) = O:C:O + 2H_2O$$

$$3(C.O) + 3(H.O) - 3(C.H) - 3(O.O) = 32 \times 5300$$

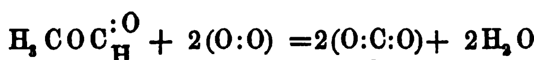
Verbrennung der Ameisensäure:



$$HC{}^{:O}_{OH} + \tfrac{1}{2}(O:O) = O:C:O + H_2O$$

$$(C.O) + (H.O) - (C.H) - (O.O) = 46 \times 1300$$

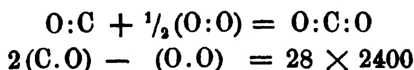
Verbrennung des ameisensauren Methylesters:



$$H_3COC{}^{:O}_{H} + 2(O:O) = 2(O:C:O) + 2H_2O$$

$$4(C.O) + 4(H.O) - 4(C.H) - 4(O.O) = 60 \times 4200$$

Verbrennung des Kohlenoxyds:



$$O:C + {}^1/_2(O:O) = O:C:O$$
$$2(C.O) - (O.O) = 28 \times 2400$$

Auf den ersten Blick erhellt hieraus, dass demjenigen, was Hermann Haftwärme nennt, kein constanter Werth beigelegt werden kann (siehe Hermann selbst l. c. und Thomsen B. B. II. 437), ganz in Einklang mit der schon so oft nachgewiesenen Aenderung, welche die Affinität zweier Elemente erfährt, wenn sich an dieselben anderweitige Atome oder Gruppen angelegt haben.

In zweiter Linie sei etwas über die Leichtigkeit, mit welcher die Oxydation einiger der angeführten Körper eintritt, bemerkt, und zwar über die dazu nothwendige Temperatur einerseits, sodann über die erforderlichen Oxydationsmittel. Zunächst ist auffallend, dass einige Verbindungen, wie Zinkmethyl, Arsenmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff unter Entzündung zu binden vermögen, während die Elemente, welche genannte Körper zusammenstellen, dazu unfähig sind. Unbedingt lässt sich dies auf die schon früher beim Zinkmethyl gemachte Bemerkung zurückführen, wonach das metallische Zink ein verhältnissmässig hohes Condensationsproduct ist, und deshalb der chemischen Wirkung ungleich schwieriger fähig, als die getrennten Zinkatome in der obenangeführten Verbindung. Hier schliesst sich auch die von Gustavson (l. c.) aufgefundene Thatsache an, dass der leicht zersetzbare Jodkohlenstoff bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht nur gänzlich in die Elemente zerfällt, sondern gleichfalls Kohlensäurebildung stattfindet. Der Kohlenstoff, wie schon bemerkt, durch seinen stark polemirisirten Zustand erst schwierig der Oxydation unterliegend, wird bei Zersetzung seiner Jodverbindung mit der grossen Reactionsfähigkeit frei, die sich schon aus der Stabilität seiner Verbindungen erwarten liess.

In welchem Zusammenhang die Temperatur, wobei die Verbrennung stattfindet, mit dem Aufhören der Explosivität von Gasgemischen steht, worin eines der beiden Gase in grossem

Ueberschuss vorhanden ist, lässt sich noch nicht feststellen; deshalb sei hier nur auf die diesbezügliche Literatur hingewiesen: Davy. P. T. 1817. 77; Dalton. C. r. LXVIII. 1035. Berthelot. C. r. LXVIII. 1035, 1107; Bunsen. Gas. Meth. 258; E. v. Meyer. J. P. X. 273.

Nicht nur die Temperatur, wobei die Entzündung eintritt, sondern auch die Mittel, wodurch Oxydation herbeigeführt werden kann, geben gewissermaassen Aufschluss über die Fähigkeit, welche eine Verbindung hat, Sauerstoff aufzunehmen; in dieser Hinsicht ist folgendes wichtig: Beim Vergleich der vier Körper: Methan (H_4C), Methylalkohol ($H_3C.OH$), Methylenoxyd (H_2CO) und Ameisensäure $\left(HC{}^{O}_{OH}\right)$, worin also das Kohlenstoffatom sich allmälig mit mehreren Valenzen dem Sauerstoff angelegt hat, ergiebt eine sorgfältige Betrachtung der Mittel, welche die Oxydation herbeiführen können, dass letztere leichter vor sich geht, nachdem schon mehr Sauerstoff eingetreten war: wo die Oxydation des Methans nur durch die kräftigsten Agentien (Verbrennung) bewirkt wird, findet sie beim Methylalkohol schon verhältnissmässig leicht statt (Salpetersäure), während schon Silberoxyd das Methylenoxyd dem Sauerstoff zuführen kann, und Quecksilberoxyd dasselbe bei der Ameisensäure vermag; kurz, die Oxydationsmittel, welche, wie in obiger Reihe, voranstehendes Glied anzugreifen vermögen, sind auch im Stande, ein nachfolgendes umzuwandeln, nicht aber umgekehrt. Eine directe Folge davon ist die Schwierigkeit, vermittelst Oxydation z. B. Methan in Methylalkohol umzuführen: Die nämlichen Agentien, die ja diese Umwandlung bewirken, sind auch im Stande, eine weitere Oxydation herbeizuführen, u. s. w. An diese Bemerkung, worauf nachher eingegangen werden soll, sei hier nur noch ein Vergleich zwischen der Wärmeentwicklung, die obige Reactionen begleitet, gereiht.

Betrachtet man folgende Gleichung als Schema der Oxydation, falls sie den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff angreift:



$$RC.H + O = RC.OH$$

so geht die Umwandlung vom Methan in Kohlensäure allmälig in folgenden Stadien vor sich:

1. $H_3C.H + O = H_3C.OH$
2. $H_2(HO)C.H + O = H_2(HO)C.OH = \{H_2O + H_2CO\}$
3. $H(HO)_2C.H + O = H(HO)_2C.OH = \left\{H_2O + HC{}^{O}_{OH}\right\}$
4. $(HO)_3C.H + O = (HO)_3C.OH = \{2H_2O + CO_2\}$

In jedem Stadium bindet sich ein Sauerstoffatom einerseits an Kohlenstoff, anderseits an Wasserstoff; es lässt sich aus den angeführten Zahlen nahezu auf die Grösse der Wärmeentwicklung schliessen, welche in den verschiedenen Stadien diesen Vorgang begleitet:

Bei gänzlicher Verbrennung von Methan ist

$$4(C.O) + 4(H.O) = 209600,$$

bei derjenigen des Methylalkohols:

$$3(C.O) + 3(H.O) = 169600,$$

bei derjenigen der Ameisensäure:

$$(C.O) + (H.O) = 59800.$$

Also führt die Oxydation des ersten Wasserstoffatoms im Methan, somit der durch die erstere obiger Gleichungen ausgedrückte Vorgang, zu 209600 — 169600 = 40000 Calorien, während diejenige des nämlichen Atoms in der Ameisensäure, somit der Vorgang durch die letztere obiger Gleichungen ausgedrückt, zu 59800 Calorien führt. Kurz, obige Zahlen sind mit der Annahme in Einklang, dass die Oxydation des am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms allmälig von starker Wärmeentwicklung begleitet wird, wenn ersteres mit mehreren Valenzen am Sauerstoff gebunden ist; hier ist also die grössere Oxydationsfähigkeit auch von grösserer Wärmebildung begleitet. (Siehe auch Hermann. B. B. I. 18.)

Die leichtere Aufnahme des Sauerstoffs vom Kohlenstoff, der schon theilweise an dieses Element gebunden ist, erhellt noch aus einer anderen Thatsache, so z. B. lässt sich im

Kohlenoxychlorid ($OCCl_2$) und Chlorkohlensäuremethyläther $\left(OC{}^{Cl}_{OCH_3}\right)$ das Chlor leicht durch Hydroxyl ersetzen, während dasselbe im Chlormethyl nur äusserst schwierig vor sich geht.

Schliesslich stellt sich in Hinsicht der Oxydationsvorgänge noch die Geschwindigkeit, womit dieselben stattfinden, als wichtig heraus. Es handelt sich hier namentlich um die Theilung des Sauerstoffs zwischen zwei oder mehreren verbrennlichen Gasen, wenn zur gänzlichen Entzündung erstgenannter Körper nicht in genügender Menge vorhanden ist. Bunsen kam bei Versuchen in dieser Richtung zu der Schlussfolgerung, dass immer zwischen den verbrannten Mengen ein einfaches Volumverhältniss obwaltet. (A. C. LXXXV. 137,155); Berthelot bestätigte dies durch ein paar Versuche (C. r. LXXXIV. 407), E. v. Meyer durch eine ausgedehnte Arbeit (J. P. X. 273). Horstmann fand jedoch, dass bei Kohlenoxydwasserstoffgemischen die Verhältnisse der verbrannten Mengen allmälig sich ändern bei allmäliger Aenderung der zusammengebrachten Mengen, was mit obigen Ergebnissen nicht in Einklang steht (Heidelb. Naturhist. Verein. N. S. I. 3; II. 1); es lässt sich bis jetzt nicht sagen, wie die partielle Verbrennung in diesen Fällen vor sich geht; bei Annahme einer einfachen Theilung lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

Sind anfangs in Molekülen zusammen: Sauerstoff — 1, Wasserstoff — P, Kohlenoxyd — φ; haben sich in einem bestimmten Momente x Wasser und y Kohlensäure gebildet, so sind von erstgenannten Körpern noch resp. $1 - \left(\frac{x+y}{2}\right)$, $P - x$ und $\varphi - y$ vorräthig, wodurch, wenn V das Gesammtvolum ist, die Bildung von Wasser und Kohlensäure durch folgende Gleichungen gegeben wird:

$$\frac{d.x}{d.t} = c_1\left\{1 - \frac{(x+y)}{2}\right\}\frac{P - x}{V}$$

und

$$\frac{d.y}{d.t} = c_2\left\{1 - \frac{(x+y)}{2}\right\}\frac{\varphi - y}{V}$$

woraus sich ergiebt:

$$\frac{d.x}{d.y} = \frac{c_1}{c_2} \times \frac{P - x}{\varphi - y} = k.\frac{P - x}{\varphi - y}$$

also

$$l.\frac{P - X}{P} = k\,l.\frac{\varphi - Y}{\varphi} \qquad (1)$$

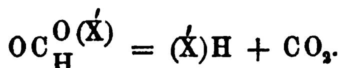
Die Gesammtmenge des gebildeten Wassers (X) und der Kohlensäure (Y) wird obendrein noch durch die folgende Gleichung bedingt:

$$2 = X + Y \qquad (2)$$

wodurch sich, wenn k aus einem Versuche gegeben ist, immer die gesuchten Mengen berechnen lassen. Ob der Vorgang aber obiger Annahme gemäss stattfindet, lässt sich bis jetzt schwierig entscheiden.

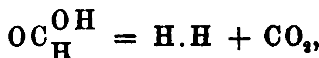
Ausser durch Oxydation der bis jetzt angeführten Kohlenstoffverbindungen, lässt sich die Kohlensäure noch durch zahllose Reactionen aus Körpern erhalten, wovon schon die Rede war, übersichtlich lassen dieselben sich in folgender Weise zusammenfassen:

2. Einige Verbindungen von der Gesammtformel $OC_{H}^{O(\overset{\prime}{X})}$ zerfallen in höherer Temperatur nach folgender Gleichung, unter Kohlensäurebildung:



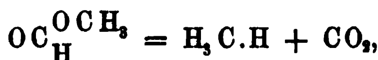
$$OC_{H}^{O(\overset{\prime}{X})} = (\overset{\prime}{X})H + CO_2.$$

In dieser Richtung zersetzt sich theilweise wenigstens die Ameisensäure:



$$OC_{H}^{OH} = H.H + CO_2,$$

während andere Moleküle Wasser und Kohlenoxyd bilden (Berthelot. C. r. LIX. 861, 901); dasselbe findet statt mit dem ameisensauren Methyläther:



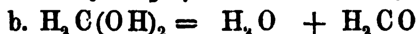
$$OC_{H}^{OCH_3} = H_3C.H + CO_2,$$

während auch wieder andere Moleküle Kohlenoxyd bilden (Volhardt. A. C. CLXXVI. 128).

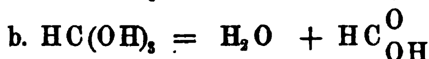
3. Eine dritte Reihe von Bildungsweisen haben die Körper, welche sich vom Methan durch gänzliche Ersetzung des Wasserstoffs durch Halogene ableiten zum Ausgangspunkt. So erhielt Kolbe (A. C. LIV. 145) aus Chlorkohlenstoff vermittelst Kali Kohlensäure; in nämlicher Weise Bolas, Groves (l. c.) aus Bromkohlenstoff. Diese Reaction schliesst die Reihe, wo von Chlormethyl, Chlormethylen, Chloroform und Chlorkohlenstoff ausgehend, Körper erhalten wurden, worin der Kohlenstoff allmälig mit mehreren Valenzen sich Sauerstoff angelegt hat; wichtig ist, dass Einwirkung der am nämlichen Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxylgruppen wegen nur im ersten Falle das normale Product entsteht:


1. $H_3CCl + KOH = H_3C.OH + KCl$

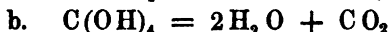

2. a. $H_2CCl_2 + 2KOH = H_2C(OH)_2 + 2KCl$


b. $H_2C(OH)_2 = H_2O + H_2CO$

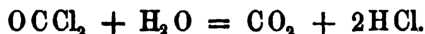

3. a. $HCCl_3 + 3KOH = HC(OH)_3 + 3KCl$


b. $HC(OH)_3 = H_2O + HC^{O}_{OH}$


4. a. $CCl_4 + 4KOH = C(OH)_4 + 4KCl$


b. $C(OH)_4 = 2H_2O + CO_2$

4. In vierter Linie stellt sich die Umwandlung des Kohlenoxychlorids in Kohlensäure, wozu schon Wasser fähig ist (Davy. P. T. 1812. 144):

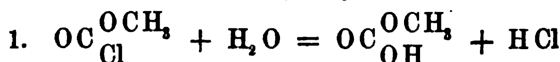

$$OCCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Wichtig ist es zu bemerken, dass hier die Umwandlung des Chlors in die Hydroxylgruppe (denn dies geht wohl im ersten Stadium vor sich) so leicht stattfindet; die Affinität des Chlors zum Wasserstoff ist dazu genügend, während in den unter (3) beschriebenen ähnlichen Umwandlungen immer diejenige des ersten Elementes zu Metallen nöthig war. Entweder sind hier also die Chloratome weniger stark gebunden, oder ist der Kohlenstoff, indem er schon theilweise Sauerstoff trägt, früheren Bemerkungen gemäss, eher geneigt, sich auch weiter diesem Element anzulegen. Ausser Wasser ist auch Schwefel-

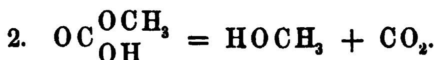
trioxyd und Phosphorpentoxyd im Stande, die Umwandlung von Kohlenoxychlorid in Kohlensäure herbeizuführen (Schützenberger. B. B. II. 556; Gustavson. B. B. V. 30).

5. Ganz obiger Kohlensäurebildung zur Seite stellt sich diejenige aus Chlorkohlensäure-Methyläther vermittelst Wasser (Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 52).

Wichtig ist diese Bildungsweise in zwei Hinsichten; zuerst als sich obiger Bemerkung anschliessend, dass der theilweise oxydirte Kohlenstoff leichter Sauerstoff bindet, als derjenige, welcher nur Wasserstoff trägt; in zweiter Linie zeigt sie, dass nebeneinander am nämlichen Kohlenstoffatom nicht nur zwei Hydroxylgruppen zu weiterer Umwandlung führen, doch dasselbe auch dann noch stattfindet, wenn eins der Wasserstoffatome dieser Hydroxylgruppen durch Methyl ersetzt ist; oben angeführte Kohlensäurebildung geht ja in zwei Stadien vor sich:

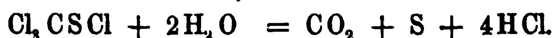


$$1.\quad OC{}^{OCH_3}_{Cl} + H_2O = OC{}^{OCH_3}_{OH} + HCl$$



$$2.\quad OC{}^{OCH_3}_{OH} = HOCH_3 + CO_2.$$

6. Umwandlung des Perchlormethylmercaptans durch Wasser (Rathke. A. C. CLXVII. 195):



$$Cl_3CSCl + 2H_2O = CO_2 + S + 4HCl.$$

β. Umwandlungen des Kohlendioxyds.

In dieser Hinsicht kann nur von Reduction die Rede sein.

1. Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd.

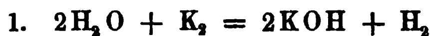
Schon Monge und van Marum (Encyclopédie méthodique. 1789. Air.) scheint die Zersetzung der Kohlensäure durch Kohle in der Hitze bekannt zu sein; nur betrachteten sie das auftretende Kohlenoxyd als Wasserstoff (siehe auch Clément, Desormes. Handw. Buch 453; Dumas. C. r. LXXV. 511). Metalle und Wasserstoff, auch Methan können diese Umwandlung herbeiführen (Dubrunfaut. C. r. LXXIV. 125. Thénard C. r. LXXX. 236); schliesslich noch Ferrophosphat, und zwar in gewöhnlicher Temperatur bei Ausstellung am Sonnenlicht (Horsford. W. B. LXVII. (2) 436).

Dass die Wärme an und für sich schon die Zersetzung der Kohlensäure unter Kohlenoxydbildung herbeiführen kann, wurde von Deville dargethan.

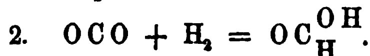
Zu derselben Umwandlung kann auch der elektrische Funken führen, wie dies Buff und Hofmann nachwiesen (A. C. CXIII. 129); sodann Berthelot (C. r. LXVIII. 1038). (Siehe auch Thénard. C. r. LXXIV. 1280; Houzean, Pflücher. P. A. CV. 67.)

2. Umwandlung des Kohlendioxyds in Ameisensäure.

Kolbe und Schmidt bewirkten zuerst diese Reduction, indem sie Kalium auf feuchte Kohlensäure einwirken liessen (A. C. CXIX. 251):



$$1.\quad 2H_2O + K_2 = 2KOH + H_2$$



$$2.\quad OCO + H_2 = OC\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}.$$

Die nämliche Umwandlung scheint Dupré bewirkt zu haben, als er einfach Kaliumcarbonat in wässeriger Lösung mit Kohlenstoff erhitzte (Chem. Soc. I. (2) V. 291).

Maly erzielte dasselbe durch Zusammenbringen von Ammoniumcarbonat und Natriumamalgam, ebenfalls vermittelst Zinkcarbonat, Kali und Zink, beides in wässeriger Lösung (W. B. LI. (1) 244).

Brodie endlich bewirkte die directe Vereinigung von Kohlendioxyd und Wasserstoff durch den elektrischen Funken (P. R. XXI. 245).

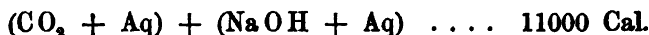
Wichtig ist es, hier zu bemerken, dass die gänzliche Reduction des Kohlendioxyds zu Methan bis jetzt vergeblich versucht wurde (Clément, Desormes, Bunsen, Berthelot, l. c.).

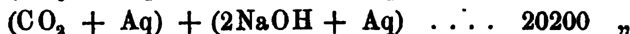
Ueber die Körper, welche dem Schema $OC\begin{matrix}O(\overset{'}{X})\\-\\O(\overset{'}{X})\end{matrix}$ angehören, war schon beiläufig bemerkt, dass, wenn darin beide Gruppen $(\overset{'}{X})$ von Wasserstoff ersetzt sind, eine nicht existenzfähige Verbindung, die eigentliche Kohlensäure, vorliegt; nur wenn statt

einer oder zweier dieser Wasserstoffatome Metalle eingetreten sind, kommt man zu zwei Körpergruppen, den sauren und neutralen Carbonaten, worüber hier Folgendes:

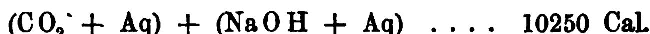
Thermochemische Angaben.

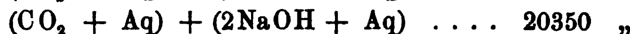
Thomsen fand, dass bei Neutralisation der Kohlensäure die Wärmeentwicklung der Zusatz von Base ungefähr so lange proportional ist, bis die zugesetzte Menge zur Bildung des neutralen Salzes ausreicht, in diesem Momente hört auch die Wärmeentwicklung auf (B. B. III. 187). Folgende Zahlen wurden erhalten:


$(CO_2 + Aq) + (NaOH + Aq)$ .... 11000 Cal.

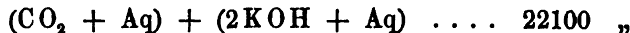

$(CO_2 + Aq) + (2NaOH + Aq)$ .... 20200 „

Berthelot fand (C. r. LXXIII. 864, LXXV. 480):


$(CO_2 + Aq) + (NaOH + Aq)$ .... 10250 Cal.

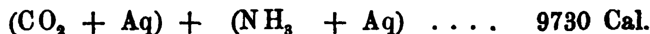

$(CO_2 + Aq) + (2NaOH + Aq)$ .... 20350 „

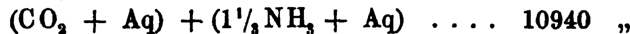

$(CO_2 + Aq) + (KOH + Aq)$ .... 11000 „

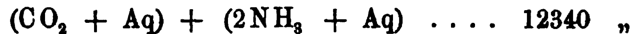

$(CO_2 + Aq) + (2KOH + Aq)$ .... 22100 „

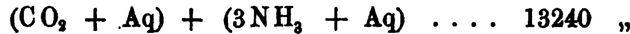
Beide Angaben stimmen darin überein, dass bei Bildung des sauren Salzes aus Säure etwas mehr Wärme frei wird, als bei derjenigen des neutralen Salzes aus der erstgenannten Verbindung.

Nur die Bildung des Ammoniaksalzes macht in dieser Hinsicht eine Ausnahme (Berthelot. C. r. LXXIII. 864), wie folgende Tabelle ergiebt:

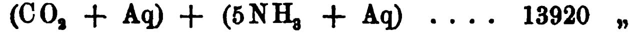

$(CO_2 + Aq) + (NH_3 + Aq)$ .... 9730 Cal.


$(CO_2 + Aq) + (1^1/_2 NH_3 + Aq)$ .... 10940 „


$(CO_2 + Aq) + (2NH_3 + Aq)$ .... 12340 „


$(CO_2 + Aq) + (3NH_3 + Aq)$ .... 13240 „


$(CO_2 + Aq) + (4NH_3 + Aq)$ .... 13620 „


$(CO_2 + Aq) + (5NH_3 + Aq)$ .... 13920 „


$(CO_2 + Aq) + (6NH_3 + Aq)$ .... 14040 „


$(CO_2 + Aq) + (7NH_3 + Aq)$ .... 14070 „

Hier findet eine allmälig steigende Wärmeentwicklung statt, die folgende Ursache hat: Das neutrale Ammonium-

carbonat zersetzt sich in wässeriger Lösung theilweise unter Bildung von saurem Salze und Ammon; bis also die zur Bildung des Bicarbonats nöthige Ammoniakmenge zugesetzt ist, findet auch eine diesem Zusatz proportionale Wärmebildung statt; danach wird jedoch nicht sämmtlich neu hinzugefügtes Ammon gebunden, hört somit die Proportionalität auf. Es halten sich dann Wasser, Ammon, Carbonat und Bicarbonat im Gleichgewicht. Bei Wasserzusatz scheint der ganzen Menge des gebildeten Carbonats allmälig sein überschüssiges Ammon entzogen zu werden; beim Zusammenbringen von CO_2 und $2NH_3$ wurde bei Zusatz von der zehnfachen der obenangewandten Wassermenge der calorische Effect von 12340 auf 10600 herabgedrückt, hatte somit fast die Grenze 9730 erreicht. (Berthelot. l. c.). Bei Ammoniakzusatz erreicht die Wärmebildung allmälig den berechneten Werth 19600 für gänzliche Umwandlung der Kohlensäure in neutrales Salz. Bei Zusatz von Bicarbonat wird ebenfalls die Wärmeentwicklung durch Bindung des freien Ammons gesteigert (Berthelot. C. r. LXXIII. 951.). Sind also zusammen in Molekülen:

Kohlendioxyd . . . 1, Ammon . . . 1 + p, Wasser . . . 1 + q,

so findet zuerst die Wärmeentwicklung von 9730 Cal. statt, welche folgender Vorgang begleitet:



$$CO_2 + H_2O + NH_3 = OC{OH \atop ONH_4}$$

Die weitere Wärmebildung wäre dann derjenigen vom Ammoniumcarbonat (y) proportional, vielleicht durch folgende Gleichung bezeichenbar:

$$k(1 - y)(p - y) = qy.$$

Dass jedenfalls die Temperatur die Constante *k* beeinflusst, ergeben folgende Zahlen von Berthelot:

$(CO_2 + Aq) + (2NH_3 + Aq)$ .... 12200 bei 15°, 12800 bei 22°.

Betreffs Wärmetönung bei Bildung von anderen Carbonaten siehe Berthelot. C. r. LXXV. 480.

Thermische Erscheinungen beim doppelten Umtausch von kohlensauren Salzen.

Beim Zusammenbringen von den Salzen der Alkalien findet nur Wärmetönung statt, wenn der doppelte Umtausch zur Bildung oder Umwandlung des neutralen Ammoniumcarbonats führen kann. Im ersten Falle ist die sogleich erfolgende Zersetzung von Wärmeabsorption, im zweiten dagegen die Neubildung des theilweise zersetzten Salzes von Wärmebildung begleitet. Ersteres findet statt beim Zusammenbringen des Ammoniumbicarbonats mit Kaliumcarbonat; letzteres beim Zusammenbringen des Ammoniumcarbonats (d. h. dessen in Zersetzung verkehrende Lösung) mit Kaliumbicarbonat. Wenn schliesslich dem neutralen Ammoniaksalz neutrales Kaliumcarbonat zugesetzt wird, scheint das der Zersetzung entgegenstehende Ammoniumbicarbonat in die entsprechende Kaliumverbindung umgeführt zu werden, wodurch Wärmeabsorption stattfindet (Berthelot. C. r. LXXIII. 951).

Doppelter Umtausch von Carbonaten mit anderen Salzen.

Wichtig ist es hier anzuführen, welche Mittel bis jetzt in diesen Fällen benutzt wurden, um der Richtung, in welcher der doppelte Umtausch vor sich geht, nachzuforschen, wenn sie nicht durch Ausscheidung eines unlöslichen Körpers angegeben wird:

1. In erster Linie stellen sich hier die Ergebnisse von Berthelot (C. r. LXXIII. 1050), welcher einerseits Kaliumcarbonat, mit resp. dem Nitrat, Sulfat und Chlorhydrat des Ammons, anderseits das Carbonat vom letzteren mit den obigen entsprechenden Salzen des Kaliums zusammenbrachte; immer war die Wärmetönung in den ersten Fällen am schärfsten ausgeprägt (im Mittel 6370 gegen 160); und, da es hier eine Absorption galt, findet wohl zweifelsohne immer Umbildung zu Ammoniumcarbonat statt.

2. In zweiter Linie stellen sich die Untersuchungen von

Favre und Valson (C. r. LXXVII. 907), welche fanden, dass beim Zusammenbringen von Natriumcarbonat und Ammoniumsulfat die gebildete Wärme dem Unterschied derjenigen fast gleich ist, welche einerseits bei Bildung von Natriumsulfat und Ammoniumcarbonat, anderseits bei derjenigen von Ammoniumsulfat und Natriumcarbonat frei wird, woraus er, wie in diesem Falle auch Berthelot, auf eine fast totale Umwandlung schliesst.

3. Die nämlichen Forscher verfolgten den Vorgang auch noch in anderer Richtung; sie bestimmten dem Volum nach die Summe der benutzten Lösungen von Natriumcarbonat und Ammoniumsulfat, sodann diejenige der entsprechenden Mengen Ammoniumcarbonat und Natriumsulfat in gleichviel Wasser; die daraus gefundene Contraction beim Uebergang der ersten Salzreihe in letztere war gerade derjenigen gleich, welche wirklich beim Zusammenbringen der zuerst genannten Lösungen stattfand.

In denjenigen Fällen, wo die Ausscheidung eines unlöslichen Salzes über den Vorgang keine Zweideutigkeit zuliess, wurde derselbe von Berthelot in thermischer Hinsicht studirt (C. r. LXXIII. 1162; 1215). Immer begleitete eine sofortige Wärmeabsorption die Bildung des Präcipitats (wie z. B. beim Zinkcarbonat), die dann meistens von einer zweiten allmälig stattfindenden Absorption begleitet wurde, welcher, wie beim Ammoniumcarbonat, eine theilweise Zersetzung, hier jedoch Bildung von basischen Salzen, zu Grunde lag (beim Zink-, Kupfer-, Eisen- und Aluminiumcarbonat); schliesslich fand in einzelnen Fällen eine Wärmeentwicklung statt (beim Chrom-, Strontium- und Bariumcarbonat), welche wohl einer Aenderung der Disgregation zugeschrieben werden muss, beim Strontiumcarbonat wurde dieselbe auch wirklich von Krystallbildung aus dem anfangs amorphen Niederschlag begleitet.

Hieran schliessen sich die Beobachtungen über Arragonit und Kalkspath von Favre und Silbermann an (C. r. XXIV. 1081), wonach bei Ueberführung dieser Körper in dieselben Producte eine verschiedene Wärmetönung stattfindet,

ganz entsprechend der Wärmeentwicklung, welche die Umwandlung der ersteren beider Verbindungen in die letztere begleitet.

Ueber die thermischen Ergebnisse der Einwirkung von Säuren auf Carbonate sei hier nur angeführt, dass sich daraus auf die gänzliche Zersetzung der letzteren Verbindungen durch die entsprechende Menge Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure schliessen lässt (Berthelot. C. r. LXXIII. 864; LXXV. 480).

Ueber die Lösungswärme der Carbonate sei hier nur angeführt, dass die wasserfreien neutralen Kali- und Natronsalze in Wasser Wärmebildung, ihre krystallinischen Hydrate, sowie die beiden Bicarbonate Wärmeabsorption veranlassen (Berthelot. C. r. LXXVII. 24; LXXV. 480). Favre und Valson bestimmten in Hinsicht darauf die Contraction, welche bei Bildung von Natriumcarbonatlösung aus Anhydrid und Wasser stattfindet, sodann durch den Ausdehnungscoëfficienten und die specifische Wärme der Lösung die Wärmemenge, welche bei einer einfachen Contraction von der nämlichen Grösse in Freiheit gesetzt würde, die wirklich stattfindende Wärmeentwicklung liess die auf letzte Weise berechnete weit hinter sich zurück (C. r. LXXVII. 577).

Krystallographische Angaben.

$K_2CO_3 + 2H_2O$. Monoklin. a (Klinodiagonal) : b (Hauptaxe) : c (Orthodiagonal) = 0,9931 : 0,854 : 1
ab = 68° 36′ (W. B. XXXIX. 899).

$KHCO_3$. Monoklin. a:b:c = 2,678:1,3126:1
ab = 76° 35′ (l. c.).

$Na_2CO_3 + 10H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,4186:1,4828:1
ab = 57° 40′ (l. c. 906).

$Na_2CO_3 + 7H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7509:0,3604 (l. c.).

$Na_2CO_3 + H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,8977:0,6542 (l. c.).

$NaHCO_3$. Monoklin. a:b:c = 1,5291:0,7164:1
ab = 86° 41′ (l. c.).

$Na_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$. Monoklin. a:b:c = 2,8151:3,608:1
ab = 53° 50′ (l. c.).

$NaKCO_3 + 6H_2O$. Monoklin. a:b:c = 0,9673:1,2226:1
ab = 84° 34′ 18″ (W. B. LII. (1) 237).

HNH_4CO_3. Rhombisch. a:b:c = 1:0,673:0,4005 (W. B. XXXIX. 880; XLIV. 33).

$H_2(NH_4)_4(CO_3)_3 + 2H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,6633:0,4585 (W. B. XXXIX. 880).

$CaCO_3$. Dimorph.
Rhombisch (Arragonit). a:b:c = 1:0,7207:0,6291 (l. c. 885).
Hexagonal (Kalkspath). a:b = 1:1,1706 (l. c.).

$BaCO_3$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,741:0,595 (l. c. 882).

$SrCO_3$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7212:0,6089 (l. c. 914).

$MgCO_3$. Hexagonal. a:b = 1:1,2352 (l. c. 903).

$MgCO_3 + 4H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,6354:0,9672:1
ab = 78° 27′ (l. c.).

$MgCO_3 + 5H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,1136:1,781:1
ab = 72° 20′ (l. c.).

$Mg(NH_4)_2(CO_3)_2 + 4H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7563:0,6068 (A. P. (3) XXXV. 460).

$MnCO_3$. Hexagonal. a:b = 1:1,2083 (W. B. XXXIX. 904).

$ZnCO_3$. Hexagonal. a:b = 1:1,2408 (l. c. 917).

$FeCO_3$. Hexagonal. a:b = 1:1,2218 (l. c. 894).

$CoNa_2(CO_3)_2 + 4H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,2295:1,0958:1
ab = 65° 52′ (A. P. (3) XXXV. 460).

$NiK_2(CO_3)_2 + 4H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,5914:0,5707 (l. c.).

$(CuOH)_2CO_3$. Monoklin. a:b:c = 0,7823:0,4036:1
ab = 90° 3 (P. M. (4) XXVIII. 502).

$Cu(CuOH)_2(CO_3)_2$. Monoklin. a:b:c = 0,8475:1,7569:1
ab = 87° 39′ (W. B. XXXIX. 891).

$CuNa_2(CO_3)_2 + 3H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,5827:2,2665:1
ab = 88° 8 (A. P. (3) XXXV. 460).

$PbCO_3$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7234:0,61 (W. B. XXXIX. 912).
$U_2(NH_4)_2(CO_3)_4$. Monoklin. a:b:c = 1,1412:1,1847:1 ab = 80° 41′ (A. P. (3) V. 40; P. A. XCIX. 275).

Lösungsgeschwindigkeit und Dissociation des Calciumcarbonats.

1. Wenn sich Calciumcarbonat (carrarischer Marmor) in Salzsäure löst, ist die Geschwindigkeit des Vorgangs der Concentration der Säure (Molekülzahl in der Volumeinheit) proportional (Boguski. B. B. IX. 1646). Nimmt man an, dass bei theilweiser Lösung des erstgenannten Productes weder seine Oberfläche, noch das Volum der Flüssigkeit sich ändert, so lässt sich die ganze Reaction durch eine Formel bezeichnen, die in folgender Weise abzuleiten ist: Wählt man V und P als Volum und anfangs in der Flüssigkeit enthaltene Anzahl von Molekülen Säure, sind Y die in einer bestimmten Zeit gebildeten Chlorcalcium- oder Kohlensäuremoleküle, wenn also noch P — 2Y die Menge der ungeänderten Säure angiebt, so ist nach Boguski:

$$\frac{d.Y}{d.t} = c.\frac{P-2Y}{V}, \text{ somit } l.\frac{P}{P-2Y} = \frac{2ct}{V},$$

worin c den Einwirkungscoefficienten bezeichnet. Bei Anwendung verschiedener Säuren wurde dieselbe dem Molekulargewichte dieser Verbindungen umgekehrt proportional gefunden (Boguski, Kajander. B. B. X. 34).

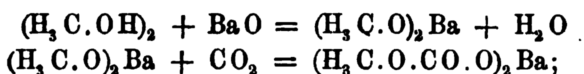
2. Bei theilweiser Zersetzung des Calciumcarbonats durch Hitze ergab sich aus den Beobachtungen Debray's, dass die Spannkraft der entwickelten Kohlensäure nur von der Temperatur, nicht vom Grad der Zersetzung abhängt, so lange namentlich noch ungeändertes Carbonat vorhanden ist (C. r. LXIV. 803). Auf theoretische Gründe wurde diese Erscheinung, allgemein da wo ein fester Körper sich in ein gasförmiges und festes Product zerlegt, wenn wenigstens Rückbildung des ursprünglichen Productes möglich ist, zurückgeführt von Peslin (A. P. (4) XXIV, 208), Horstmann (A. C. CLXX.

192), Lemoine (A. P. (4) XXVII. 308) und Pfaundler (B. B. IX. 1152). Am einfachsten erscheint noch immerhin Folgendes: Im kohlensauren Kalk befinden sich bei gewisser Temperatur im Gleichgewicht: unzersetztes Carbonat, Kohlensäure und Kalk, wovon die Menge in Moleküle (1 — x und x) durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$(1 - x) = c\frac{x^2}{V},$$

worin V den vom Calciumcarbonat eingenommenen Raum angiebt; der Kohlensäuredruck $\left(\frac{x}{V}\right)$ ist also innerhalb des kohlensauren Kalks für jede Temperatur bestimmt, und so lange wird Kohlensäure in Freiheit gesetzt werden, bis ihr Druck demjenigen im kohlensauren Kalk gleich ist.

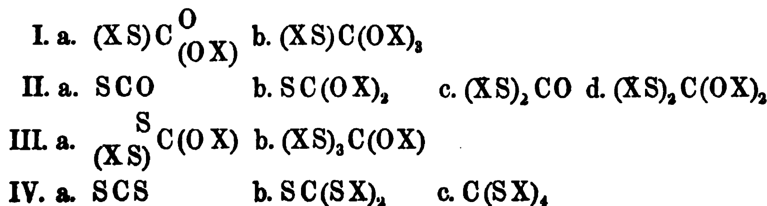
Schliesslich sei hier der methylkohlensaure Baryt erwähnt, von Dumas und Péligot aus einer Lösung von Bariumoxyd in Methylalkohol und Kohlensäure erhalten (A. P. (2) LXXIV. 5):



$$(H_3C.OH)_2 + BaO = (H_3C.O)_2Ba + H_2O$$
$$(H_3C.O)_2Ba + CO_2 = (H_3C.O.CO.O)_2Ba;$$

von Wasser wird er allmälig unter Bildung von Methylalkohol zersetzt. Methylcarbonat wurde beiläufig erwähnt (Butlerow. Z. f. Ch. VI. 487).

Neben diese Gruppe, worin sich der Kohlenstoff ganz an Sauerstoff gebunden hatte, stellt sich diejenige, worin der Schwefel diese Rolle, neben Sauerstoff oder allein ausfüllt. Es reihen sich hier Körper an, die in folgender Weise schematisch zusammengestellt sind:



	a.	b.	c.	d.
I.	$(XS)C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{(OX)}$	$(XS)C(OX)_3$		
II.	SCO	$SC(OX)_2$	$(XS)_2CO$	$(XS)_2C(OX)_2$
III.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{(XS)}C(OX)$	$(XS)_3C(OX)$		
IV.	SCS	$SC(SX)_2$	$C(SX)_4$	

Folgende Repräsentanten können hier angeführt werden:

I. a. $OC{}^{OCH_3}_{SK}$. Salomon. J. P. (2) VIII. 114.

Nur beiläufig erwähnt.

II. a. Kohlenoxysulfid. OCS. Than. A. C. Suppl. V. 236. D. 2,1046 (Rechnung 2,0833).

Bildet sich direct aus Kohlenoxyd und Schwefel (Than), ebenfalls aus Kohlensäure durch dasselbe Agens (Cossa. B. B. I. 117).

Die Zersetzung in Schwefel und Kohlenoxyd erfolgt schon allmälig in der Hitze, wird durch Metalle (Quecksilber) beschleunigt (Than); Oxydation, sowie Einwirkung von Wasser führen es in Kohlensäure um, während letztere Reaction durch Alkalien erleichtert wird:



$$OCS + H_2O = OCO + H_2S.$$

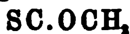
Durch Chlor wird ebenfalls der Schwefel weggenommen, und zwar unter Bildung von Kohlenoxyd oder -oxychlorid und Chlorschwefel (Emmerling, Lengyel. B. B. II. 546):



$$OCS + 2(Cl_2) = OCCl_2 + SCl_2.$$

c. $OC(SCH_3)_2$ Schmitt, Glutz. B. B. I. 166.
Beiläufig erwähnte Flüssigkeit. Sp. 169°.

III. a. Methylxanthogensaures Kali. $SC{}^{OCH_3}_{SK}$. Dumas, Péligot. A. P. (2) LXXIV. 5.



$SC.OCH_3$



S
S



$SC.OCH_3$. Desains. A. P. (3) XX. 504.

Krystallinischer, bei gewöhnlicher Temperatur schmelzender Körper, aus obigem vermittelst Jod erhalten.

Methylxanthogensaures Methyl. $SC{}^{OCH_3}_{SCH_3}$. Zeise. A. P. (3) XX. 121.

D. 4,266 (Rechnung 4,212) (Cahours. C. r. XXIII. 821). Sp. 154°. (Zeise. l. c.) 170—172° (Cahours. l. c.) 167—168° (Salomon.

J. P. (2) VIII. 114). S. 1,17 (Zeise) 1,143 bei 15° (Cahours) 1,176 bei 18° (Salomon).

Wurde aus obigem Körper durch Hitze erhalten (Zeise, Cahours, Desains. l. c.), von Salomon auch vermittelst Jodmethyl aus methylxanthogensaurem Kali. Durch Kalihydrat wird es gänzlich in kohlensaures Salz und Mercaptan (Zeise), durch Kaliummethylat in das früher erwähnte Salz $\left(OC{}^{OCH_3}_{SK}\right)$ umgewandelt (Salomon).

Oxymethantrisulfonsäure. $C{}^{OH}_{(SO_3H)_3}$. Rathke. B. B. III. 858.

Nur beiläufig erwähnt.

IV. a. Schwefelkohlenstoff (CS_2). Lampadius Gehlen's n. allg. Journ. Chem. 11. 192.

Physikalische Beschaffenheit.

D. 2,67 (Rechnung 2,6158) (Regnault, „Relation, etc.") 2,686 bei 8°, 5; 2,68 bei 35°, 9 (Herwig. P. A. CXXXVII. 19. 592); Horstmann fand die Zahl ebenfalls etwas zu hoch (A. C. Suppl. VI. 51). Das Verhalten dem Druck gegenüber gab Herwig durch die Formel (l. c. und P. A. CXLI. 83; CXLVII. 161):

$$\frac{p\,v}{p_1\,v_1} = 0{,}0595\sqrt{273 + t}.$$

Die specif. Wärme fand Regnault auf 0,1575 (C. r. XXXVI. 676). Ueber das Spectrum: Siehe Vogel B. B. VIII. 96; über die chemische Wirkung desselben Riche, Bardy. C. r. LXXX. 238. Brechungscoëfficient C. 1,001502; E 1,001598; G 1,001626 (Crouillebois. A. P. (4) XX. 136).

Die Flüssigkeit siedet bei 46°, 2 (Regnault. l. c.) 47°, 9 bei 0,7558 Mr. (Pierre. A. P. (3) XV. 325); 46°, 2 bei 0,769 Mr. (Andrews. Chem. Soc. J. I. 27); 46° (Kopp. A. C. XCIV. 287); 47°, 7 bei 0,7455 Mr. (Hagen. P. A. CXXXI. 117) (siehe auch Magnus. P. A. CXII. 408). Kritische Temperatur 276°

(Avenarius. P. A. CLI. 303). Die Dampfspannung (F) wurde von Regnault bestimmt (C. r. XXXIX, 301, 345, 397) und von Rankine durch folgende Formel interpolirt:

$$\text{l.F} = 6{,}899 - \frac{B}{273 + t} - \frac{C}{(273 + t)^2}$$

worin l. B = 3,0520049; l. C = 4,7078426 (P. M. (4) VIII. 530); Regnault selbst gab (Relation, etc.):

$$\text{l.F} = 5{,}401162 - 3{,}4405663\ \alpha^{t+20} - 0{,}285738\ \beta^{t+20}$$

worin l.α = 1,997628; l.β = 1,9911997. Die latente Dampfwärme fand Andrews (l. c.) bei gewöhnlichem Druck 86,7; Regnault bei verschiedenen Siedetemperaturen: $90 + 0{,}146\,t - 0{,}004123\,t^2$. S. 1,2931 (Pierre. A. P. (3) XV. 325); $1{,}29\,(1 - 0{,}00198\,t)$ (Frankenheim. P. A. LXXII. 204); 1,26394 bei 20° (Haagen. P. A. CXXXI. 117); $1{,}29366 - 0{,}001506\,t$ (Wüllner. P. A. CXXXIII. 1); 1,2665 bei 16°,06 (Winkelmann. P. A. CL. 592). Den Ausdehnungscoëfficienten fand Müncke $0{,}0011256906 + 0{,}0_{(5)}1715\,t + 0{,}0_{(8)}12\,t^2$; Pierre $0{,}0011398038 + 0{,}0_{(5)}13706\,t + 0{,}0_{(7)}191\,t^2$ (A. P. (3) XV. 325); Hirn $0{,}0011680559 + 0{,}0_{(5)}16489\,t - 0{,}0_{(9)}8\,t^2$ (A. P. (4) X. 32). (Siehe auch obige Angaben von Frankenheim und Wüllner.) Die specifische Wärme fand Regnault: $0{,}2352314 + 0{,}0001628626\,t$ (l. c.). Hirn: $0{,}22957866 + 0{,}0003323472\,t - 0{,}0_{(6)}2151\,t^2 + 0{,}0_{(9)}8\,t^3$ (A. P. (4) X. 32, 90); Winkelmann: $0{,}2575 + 0{,}000182\,t$ (P. A. CL. 592) 0,2455 (14° — 29°,5) (Schuller. P. A. Erg. Bd. V. 116). Die Brechungsindex fanden Dale, Gladstone: C 1,6209; F 1,6554 (15°) (P. T. 1858. 887); Haagen: A 1,61736; B 1,65234; G 1,67482 (20°) (P. A. CXXXI. 117; siehe auch Rutherford. Fresenius Zeitschrift. V. 331); Wüllner: $A\ 1{,}634066 - 0{,}00078\,t$; $B\ 1{,}669076 - 0{,}00082\,t$; $G\ 1{,}692149 - 0{,}00085\,t$ (l. c.); Crouillebois: B 1,6175; C 1,6212; D 1,6301; E 1,6435; F 1,6535; G 1,6797; H 1,704 (A. P. (4) XX. 129). Zusammendrückbarkeit $0{,}0_{(4)}625$ bei 14° (Amaury, Descamps. C. r. LXVIII. 1564); $0{,}0_{(4)}98$ bei 8° (Cailletet. C. r. LXXV. 77). Capillarverhalten: siehe Frankenheim. P. A. LXXII. 178; Simon A. P. (3) XXXII. 5.

Chemisches Verhalten.

1. In erster Linie stellt sich hier das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs einigen Körpern gegenüber, die sich mit ihm mischen oder in ihm lösen. In dieser Hinsicht untersuchten Bussy, Buignet die Beziehung zum Chloroform (A. P. (4) IV. 5; C. r. LXIV. 330); die Mischung findet unter Wärmebindung statt, beim Zusammenbringen gleicher Theile sank die Temperatur von 21,6° auf 16,6°, was für 50 Gramm von jeder Substanz eine Wärmemenge von 0,14129 Calorien ausmacht; dieselben Forscher fanden beim Zusammenbringen eine Volumzunahme ($^6/_{1000}$) und die Wärmecapacität der Mischung geringer als die berechnete Zahl; Schüller fand dagegen bei mehreren Versuchen nahezu Gleichheit der beiden Werthe (P. A. Erg. Bd. V. 116, 192). Aehnliche Bestimmungen führte Magnus für die Lösungen von Schwefel, Jod, Brom und Phosphor in Schwefelkohlenstoff aus (N. arch. ph. nat. XXXIX. 217).

In zweiter Linie stellt sich das Verhalten des in Rede stehenden Körpers dem Wasser gegenüber. Darin als Flüssigkeit kaum löslich (Sestini. Gazz. Chim. it. 1871. 473), scheint es sich in Dampfform damit zu verbinden; Berthelot äusserte sich zuerst in dieser Richtung (A. P. (3) XLVI. 490) und betrachtete die bei freier Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs an feuchter Luft entstehenden Krystalle als ein Hydrat, dessen Zusammensetzung der Formel $2(CS_2)3(H_2O)$ nahe kam. Duclaux fand jedoch für den in ähnlicher Weise entstehenden Körper (C. r. LXIV. 1099) etwa die Verhältnisse $2(CS_2)(H_2O)$; die Verbindung zerfiel bei — 3° in flüssigen Schwefelkohlenstoff und Eiskrystalle. Wartha meinte, in Hinsicht auf die Uebereinstimmung mit Kohlendioxyd, dass hier möglicherweise fester Schwefelkohlenstoff vorlag (B. B. III. 80); die hierüber mit Ballo geführte Discussion scheint darauf hinaus zu kommen, dass genannter Körper bei den bis jetzt erreichten niederen Temperaturen nicht fest wird und dass in feuchter Luft nebeneinander zwei Vorgänge stattfinden können, Bildung von Eis oder festem Hydrat; die Möglichkeit der gegenseitigen Be-

rührung (in Dampfform) erleichtert das Entstehen des letzten Körpers. (Siehe Wartha. B. B. IV. 180; Ballo. IV. 118, 294.) Auch mit Schwefelwasserstoff hat Schützenberger bei niederer Temperatur eine feste Verbindung erhalten (S. C. XXV. 146).

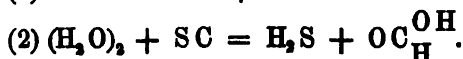
2. Als Bildungsweise kommt hier nur die aus den Elementen in Betracht (Lampadius. l. c.), welche in hoher Temperatur unter Wärmeabsorption vor sich geht (Favre, Silbermann. C. r. XXII. 823; Berthelot. C. r. LXVII. 1251). Vielleicht erhielt auch Kolbe Schwefelkohlenstoff aus Chlorkohlenstoff und Schwefelwasserstoff (A. C. LIV. 147).

3. Zahlreiche Umwandlungen sind dagegen hier zu erwähnen:

a. Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs an und für sich. Ganz in Uebereinstimmung mit der Wärmeabsorption, welche bei seiner Bildung vor sich geht, ist die leichte Zersetzbarkeit des Schwefelkohlenstoffs. Durch das Sonnenlicht wird dieselbe herbeigeführt, wobei ein bis jetzt nicht eingehend studirter fester Körper auftritt. Löw beobachtete bei Gegenwart von Wasser die Bildung von Schwefel und Ameisensäure, welche an einen Vorgang folgender Art denken lässt (Sill. Am. J. (2) XLVI. 363):



$$(1)\quad SCS = SC + S$$



$$(2)\quad (H_2O)_2 + SC = H_2S + OC^{OH}_{H}.$$

Ob der feste Körper vielleicht ein Condensationsproduct der ungesättigten Verbindung SC ist, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden (Sidot. C. r. LXXIV. 180; Sestini. Gazz. Chim. it. 1871. 473).

Auch durch Hitze wird die Zersetzung herbeigeführt, und zwar bei derselben Temperatur, bei welcher die Bildung des Schwefelkohlenstoffs vor sich geht (Berthelot. C. r. LXVII. 1251; Stein. J. P. CVI. 316); Baudrimont meint, dass sich hierbei zuerst als Zwischenstadium der Körper CS bildet (C. r. XLIV. 1000); nach Berthelot (Inst. 1859. 353), Playfair (Chem. Soc. J. (1) XIII. 248), Buff und Hofmann (A. C. CXIII. 129) findet jedoch sogleich Zerfallen in die Elemente statt, sogar konnte Rathke aus der Verbindung $SCCl_2$ durch Metalle

kein dem Baudrimont'schen Körper entsprechendes Product erhalten (A. C. CLXVII. 195). Durch Metalle wird selbstverständlich diese in Folge der Neubildung beschränkte Zersetzung beschleunigt (Fremy; Buff. Hofmann. l. c.).

Auch der galvanische Strom führt ohne Zwischenbildung von CS Zersetzung in die Elemente herbei (Lionnet. C. r. LXIII. 213), während der elektrische Funken Bildung von CS nicht veranlasst (Hofmann. B. B. IV. 243).

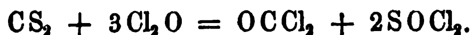
b. Reduction des Schwefelkohlenstoffs. Die Leichtigkeit, womit sich im Schwefelkohlenstoff die beiden Elemente loslösen, befähigt den Körper in den meist verschiedenen Richtungen, Umwandlungen zu erleiden. Das erste der Ameisensäure entsprechende Reductionsproduct: SC^{SH}_{H} scheint bis jetzt nicht erhalten (siehe Guignet. S. C. 1861. III; Löwig. J. P. LXXIX. 441; Löw. Chem. News. XIII. 229; S. C. 1867. 90); das zweite: SCH_2 bekam Girard vermittelst Zink und Schwefelsäure (C. r. XLIII. 396); gänzliche Substitution des Schwefels durch Wasserstoff erzielte Berthelot durch Jodwasserstoff, ebenfalls durch Schwefelwasserstoff und Metalle (A. P. (3) LIII. 69); auch Phosphorwasserstoff und Kupfer, Wasser und Eisen können Methanbildung herbeiführen (Schiel. A. C. CIV. 223).

c. Chlor vermag den Schwefel in seiner Verbindung mit Kohlenstoff zu ersetzen, Kolbe erhielt vermittelst Chlor daraus Chlorkohlenstoff (A. C. XLV. 43; LIV. 147); Hofmann durch Antimonchlorid (auch Husemann. A. C. CXVII. 229), und Phosphorchlorid (A. C. CXV. 164; auch Rathke. Zeitschr. f. Ch. 1870. 57); Weber schliesslich benutzte Chlorjod (Berl. Acad. 1866. 348; auch Hannay. Chem. News. XXVIII. 254). Nach Kolbe wird durch Chlor auch das Zwischenproduct $SCCl_2$ erhalten (l. c.), während Rathke es auf diese Weise nicht bekam (A. C. CLXVII. 195); vielmehr entstehen dabei nach ihm das bei der Einwirkung von Wasserstoff nicht erhaltene dritte Glied, Perchlormethylmercaptan Cl_3CSCl und ein Zwischenproduct $(Cl_3CSCl)_2S$ (B. B. III. 858; V. 799). Betheiligt sich auch Wasser an der Reaction, so entsteht das

Oxydationsproduct Perchlormethylsulfonchlorid $Cl_3C.SO_2Cl$ (Kolbe. l. c.).

In gleicher Weise wirkt Brom. An und für sich, oder bei Anwesenheit von Jod, Bromantimon und andern Bromiden, führt es zur Bildung von Bromkohlenstoff (Bolas, Groves. Chem. Soc. J. (2) VIII. 161; IX. 773), betheiligt auch Wasser sich, so entsteht, wie oben, das Perbrommethylsulfonbromid (Berthelot. A. C. (3) LIII. 145).

d. Ebenso leicht lässt sich der Schwefel theilweise oder ganz durch Sauerstoff ersetzen, wobei Bildung von Kohlenoxysulfid und -dioxyd stattfindet; ersteres erzielten Dewar, Cranston durch das Chlorid SO_3HCl (Chem. News. XX. 174), Armstrong durch Schwefeltrioxyd (B. B. II. 712), letzteres wird durch Sauerstoff und die meist verschiedenen Sauerstoffverbindungen vermittelt. Directe Verbrennung, welche schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur eintritt (Berthelot. A. C. (3) XLIX. 486) erzeugt pro Gramm 3400,4 Cal., die Summe der Elemente 3145,3, woraus sich die Bildung des Körpers unter Wärmeabsorption, die leichte Zersetzung und die Fähigkeit zu den zahllosen Umwandlungen, wodurch es zum Ausgangspunkt der Synthese in verschiedenen Richtungen gewählt wurde, erklärt (Favre, Silbermann. C. r. XXII. 823; Berthelot. C. r. LXVII. 1251). Wasser, die meist verschiedenen Oxyde, die meisten Sauerstoffsalze wandeln ihn ebenfalls in Kohlendioxyd um (Schlagdenhauffen. J. Pharm. (3) XXXIX. 401; XXXIV. 175; Frémy. C. r. XXXV. 27; Cloëz, Guignet. C. r. XLVI. 1110; Brodie. P. A. CXXI. 372; Müller. P. A. CXXVII. 404); gleiches erfährt er unter Einwirkung der meisten Oxydationsmittel (l. c.). Hier sei noch die theilweise Substitution des Schwefels durch Chlor und durch Sauerstoff unter Bildung von Kohlenoxychlorid erwähnt, welche Reaction Schützenberger vermittelst Unterchlorigsäureanhydrid ausführte (B. B. II. 219):



$$CS_2 + 3Cl_2O = OCCl_2 + 2SOCl_2.$$

e. Schliesslich sei hier noch die Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Trimethylphosphin (Cahours, Hofmann. A. P.

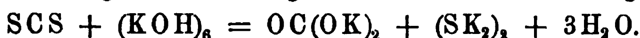
(3) LI. 35) angeführt, sowie diejenige, welche aus ersterem Körper durch Salpetersäure (vielleicht den Bleikammerkrystallen ähnlich, Tiffereau. C. r. XXXIX. 692) und durch Schwefeltrioxyd entsteht (Geuther. A. C. CIX. 71), wiewohl Sestini die Existenz der letzteren anzweifelt (S. C. (2) X. 226).

IV. b. An den Schwefelkohlenstoff reiht sich die Gruppe vom Gesammtsymbol: $SC(SX)_2$, somit die **Sulfocarbonate** (Handw. Buch. 532; Gélis. J. Pharm. (3) XXXIX. 95). Davon sei hier nur angeführt, dass sie sich sämmtlich aus Schwefelkohlenstoff und Sulfiden bilden, nach der Gleichung:



$$SCS + SM_2 = SC(SM)_2.$$

Die Entstehung des Kaliumsalzes vermittelst Kali wird durch vorhergehende Bildung von Schwefelkalium bedingt:



$$SCS + (KOH)_6 = OC(OK)_2 + (SK_2)_2 + 3H_2O.$$

Die Zersetzung in der Hitze führt zur Bildung von Kohlenstoff oder dessen Schwefelverbindung, je nachdem das Metall fähig ist, mehrere Schwefelatome zu binden oder nur als Monosulfid auftreten kann. Wichtig ist die Existenz der diesen Salzen entsprechenden Säure $SC(SH)_2$ gegenüber dem sofortigen Zerfallen des Kohlensäurehydrats und die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung von Wasser und Schwefelkohlenstoff. Besonderer Nachdruck sei hier gelegt auf die ausgeprägte Neigung der Wasserstoffatome dieser Säure, sich Schwermetallen anzulegen, wodurch sie sämmtliche Salze der letzteren zersetzt. Sämmtliche Sulfocarbonate haben die Fähigkeit der letzten Verbindung, Schwefel in Sauerstoff umzutauschen, beibehalten; Oxydation, auch Einwirkung von Wasser führt diese Umwandlung herbei.

Methylsulfocarbonat $SC(SCH_3)_2$. Cahours. A. P. (3) XIX. 163.

D. 4,652 (Rechnung 4,775) Sp. 200—205°. S. 1,159 bei 18°. Bildet sich aus Kaliumsulfocarbonat und methylschwefelsaurem Kalk. Mit Brom und Chlor entstehen nach Cahours Substitutionsproducte, nach Behrend (A. C. CXXVIII. 333) findet dabei im ersten Falle Addition statt unter Bildung etwa von

$$BrC\begin{matrix}(SCH_3)_2\\ SBr\end{matrix}.$$

Methylensulfocarbonat $SC\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{S}CH_2$ (Husemann. A. C. CXXVI. 269).

Bildet sich aus Natriumsulfocarbonat vermittelst Jodmethylen, durch Oxydation wird es in Methylendisulfonsäure übergeführt.

IV. c. In dritter Linie stellt sich die Gruppe vom Gesammtsymbol: $C(SX)_4$; davon nur die Verbindung $HSC(SO_3H)_3$, deren Natriumsalz Albrecht erhielt (B. B. III. 858) vermittelst Kohlensulfochlorid, Perchlormethylmercaptan und Schwefelkohlenstoff mit Natriumsulfid nach den Gleichungen:

(1) a. $Cl_2CS + 2(Na_2SO_3) = 2ClNa + (NaSO_3)_2CS$
b. $(NaSO_3)_2CS + Na_2SO_3 = (NaSO_3)_3CSNa$

(2) a. $Cl_3CSCl + 3(Na_2SO_3) = 3ClNa + (NaSO_3)_3CSCl$
b. $(NaSO_3)_3CSCl + H_2O + Na_2SO_3 = (NaSO_3)_3CSH + ClH + Na_2SO_4$

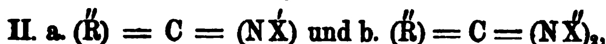
(3) a. $SCS + 2(Na_2SO_3) = 2SNa_2 + (NaSO_3)_2CS$
b. Siehe (1) b.

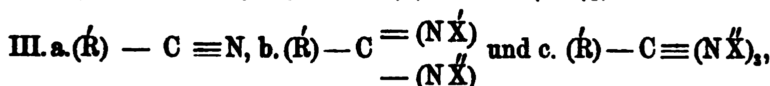
Durch Brom wird in wässriger Lösung Oxydation zu Oxymethantrisulfonsäure veranlasst.

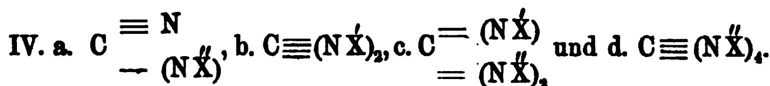
Die Reihe der Derivate, worin sich der Kohlenstoff gänzlich an zweiatomige Elemente angelegt hat, schliesst sich mit kurzer Anführung des **Kohlenstoffselenids** (CSe_2), dessen Bildung Rathke bei Einwirkung von Selenphosphor und -wasserstoff auf Chlorkohlenstoff beobachtete (A. C. CLII. 181).

C. Derivate $C\overset{''''}{(R)}$, worin sich der Kohlenstoff theilweise oder ganz dreiatomigen Elementen angelegt hat. Diese Gruppe zerfällt in drei Unterabtheilungen, schematisch in folgender Weise bezeichnet:









I. In erster Linie stellt sich also die Gruppe vom Gesammtsymbol $\overset{'''}{(R)} \equiv C - (N\overset{''}{X})$, diejenige, worin der Kohlenstoff einfach an trivalente Elemente gebunden ist.

Der Uebersicht wegen wird dieselbe in zwei Theile getrennt werden, je nachdem der Kohlenstoff mit seinen drei übrigen Affinitäten an mono-, oder an bivalente Elemente gebunden ist.

a. Zuerst also die Reihe $Cl_3 C - (N\overset{''}{X})$.

Chlorpikrin ($Cl_3 C . N O_2$). Stenhouse. P. M. (3) XXXIII. 53.

Physikalische Beschaffenheit.

Sp. 120° (Stenhouse); 112° (Hofmann. A. C. CXXXIX. 107); 112°,8 bei 0,743 Mr. (Cossa. Gazz. Chim. it. 1872. 181). S. 1,6657 (Stenhouse); 1,678 bei 9°. Brechungsindex: A 1,4616; D 1,4679; H 1,4876 (Gladstone. Chem. Soc. J. (2) VIII. 101).

Chemisches Verhalten.

Bildet sich durch Nitrirung des Chloroforms: Mills erhielt es daraus durch concentrirte Salpetersäure (Chem. Soc. J. (2) IX. 641); Cossa (l. c.) vermittelst Salpeterschwefelsäure. Die Angaben von Kekulé (A. C. CVI. 144) und Priestley (Chem. News. IX. 3), wonach Methylalkohol im Stande ist, einerseits durch Kaliumnitrat und Salzsäure, anderseits durch Salpetersäure und Chlorkalk, Chlorpikrin zu liefern, haben an Wahrscheinlichkeit verloren, seitdem nachgewiesen wurde, dass reiner Methylalkohol zur Chloroformbildung unfähig ist, vielmehr ist hier aus Nebenproducten Chloroform entstanden, und nachträglich

nitrirt worden, Priestley erhielt sogar auch in obiger Reaction den erstgenannten Körper.

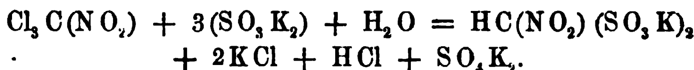
Der Nitrirung des Chloroforms stellt sich die Chlorirung des Nitromethans zur Seite, welche Tscherniak vermittelst Chlorkalk oder Chlor herbeiführte (S. C. XXIV. 378). Die Reduction des Chlorpikrins wurde von Geisse (A. C. CIX. 282) bewirkt, der beim Gebrauch vom Wasserstoff in stat. nasc. (Eisen und Essigsäure, Eisenoxydulhydrat) Methylamin erhielt; Mills bewirkte vermittelst Jodwasserstoff gänzliches Zerfallen in Ammon (Chem. Soc. J. (2) II. 153), übereinstimmend mit der früher angeführten Zerlegung des Methylamins durch dasselbe Agens. Es bildete sich dabei ebenfalls Kohlensäure, wohl nach der Gleichung:



$$Cl_3C.NO_2 + 2H_2O = (ClH)_3 + CO_2 + NO_2H.$$

Stenhouse hatte auch vermittelst Kali Chlorkalium und Nitrit erhalten, während Basset durch Kaliumacetat ebenfalls kohlensaures Salz bekam (Chem. Soc. J. (2) III. 31).

Die Einwirkung von Sulfiten lieferte Geisse (l. c.) ein nicht näher untersuchtes chlor- und schwefelhaltiges Salz, Rathke (A. C. CLXI. 149) erhielt dabei die Nitromethandisulfonsäure:



$$Cl_3C(NO_2) + 3(SO_3K_2) + H_2O = HC(NO_2)(SO_3K)_2 + 2KCl + HCl + SO_4K_2.$$

Die Einwirkung von Schwefelammon wurde von Cossa (l. c.) jedoch nicht eingehend untersucht.

Chlorbrompikrin $ClBr_2C(NO_2)$. Tscherniak. B. B. VIII. 608.

S. 2,421 bei 15°. Durch Einwirkung von Brom und Kali auf Chlornitromethan erhalten.

Brompikrin. $Br_3C(NO_2)$. Stenhouse. P. M. (4) VIII. 36.

S. 2,811 bei 12° 5. Sm. 10° 25. Brechungsindex: D 1,57 bei 20° (Groves. Chem. Soc. J. (2) VIII. 153).

Bildet sich vermittelst Brom und Kali aus Dibromnitromethan (Meyer. B. B. VII. 918).

Nur im luftleeren Raume unzersetzt flüchtig wird es durch freie Erwärmung unter Bildung von Brom, Stickstoffoxyd, Kohlensäure und Bromkohlenstoff zerstört; letzterer Körper entsteht auch durch Einwirkung des Broms an und für sich unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoffoxyd (Bolas, Groves. Chem. Soc. J. (2) VIII. 161; IX. 773).

Es zählen zu dieser Gruppe noch einige nicht eingehend untersuchte Metallderivate des zweifach halogenisirten Nitromethans (diesbezügliche Literaturangaben sind bei letztgenannten Körpern angeführt).

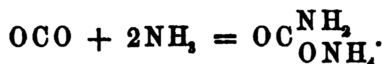
Die Nitrogruppe, welche die negative Natur seiner Elemente dem Kohlenstoff überträgt und dem Nitromethan dadurch das Verhalten einer schwachen Base mittheilt, spielt in den Körpern wie Chlorpikrin scheinbar eine andere Rolle. Sämmtlicher Wasserstoff ist darin ersetzt und somit der Charakter einer Säure verloren gegangen.

β. Den Verbindungen vom Gesammtsymbol $(\overset{''}{X}N)-C\equiv(\overset{'''}{R})$, worin die Gruppe $(\overset{'''}{R})$ von drei univalenten Elementen gebildet wurde, schliesst sich die Reihe der Körper an, worin die drei nicht vom Stickstoff gesättigten Kohlenstoffaffinitäten sich theilweise oder ganz bivalenten Elementen angelegt haben; nur von den letzteren können Repräsentanten angeführt werden:

1. $OC\begin{matrix}NH_2\\OM\end{matrix}$. **Carbaminate.**

a. $OC\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}$. Carbaminsaures Ammon. Davy. Handw. Buch. IV. 474.

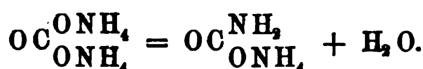
Fester Körper, der aus Kohlendioxyd und Ammon (auch aus sulfaminsaurem Ammon und Natriumcarbonat in der Hitze, wobei wohl zuerst Bildung der angeführten Producte stattfindet) entsteht (Davy; Basarow. J. P. I. 283):



$$OCO + 2NH_3 = OC\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}.$$

Divers erhielt ihn durch wasserentziehende Mittel, wie concentrirtes Ammon, Chlorcalcium, Kaliumcarbonat, Alkohol

und Erwärmung, aus Ammoniumcarbonat (Chem. Soc. J. XXIII. 171):



$$OC\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix} = OC\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix} + H_2O.$$

Wasser, in dem sich $1^1/_2$ Theile lösen (Divers), bewirkt eine allmälige Umwandlung in Carbonat, dessen Bildung durch Chlorcalcium, womit sofort kein kohlensaurer Kalk entsteht, erkannt wird.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt das Ammoniumcarbonat theilweise in Kohlensäure und Ammon, deren Druck bei 60° demjenigen der Atmosphäre gleich ist (Davy, Divers. l. c.); genau wurde diese Zersetzung von Naumann und Horstmann verfolgt. Während schon Rose (P. A. XLVI. 353) und Bineau (A. P. (2) LXVII; LXVIII. 416) fanden, dass die Dampfdichte über den sogenannten Siedepunkt derjenigen einer Mischung von Kohlensäure und Ammon gleich ist, studirte Naumann (A. C. CLX. 1.) diese Zersetzung eingehender, und gelangte zu folgenden Resultaten:

1. Das Ammoniumcarbaminat existirt auch bei 37° nicht in Dampfform.

2. Die gebildeten gasförmigen Zersetzungsproducte des festen Salzes üben in jeder Temperatur einen bestimmten Maximaldruck (p) aus, welcher mit der Wärmezunahme steigt, ganz wie der Dampfdruck eines flüssigen Körpers, und sich demnach durch die Formel:

$$l.p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

auf die Temperatur (t) beziehen lässt.

3. Die Zeit, welche bei Temperaturänderung zum Erreichen des Grenzzustandes erforderlich, ist bedeutend (öfters mehrere Tage); der Vorgang wird durch die Grösse der zur Ausscheidung des festen Körpers nöthigen Oberfläche beschleunigt, gleichen Erfolg hat niedere Temperatur.

4. Die Geschwindigkeit der Reaction wächst mit dem Unterschied zwischen erreichtem und erreichbarem Zustand.

Theilweise lassen sich diese Resultate auf die beim Calciumcarbonat gegebenen Betrachtungen zurückführen. In Hinsicht der bedeutenden Zeit, welche in diesem Falle, wie auch zur Polymerisation des Methylaldehyds, erforderlich ist und worin Wichelhaus und Naumann (B. B. II. 152, 302, III. 584) den Beweis für eine stattfindende Atombindung sahen, sei hier bemerkt, dass es nur ein neues Beispiel der schon angeführten Trägheit ist, womit speciell die Bindung des Kohlenstoffs an andere Elemente vor sich geht; in Reactionen zwischen anorganischen Körpern, wie bei der Salzbildung, findet ja die Atombindung fast momentan statt.

Horstmann (A. C. CLXXX. VII. 48) hat seinerseits die Lösung eines Problems versucht, das in diesem Falle von der Gasform beider Zersetzungsproducte, wodurch der hier betrachtete Dissociationsvorgang scharf von demjenigen beim Calciumcarbonat unterschieden ist, bedingt wird. Es galt die Wirkung von überschüssiger Kohlensäure oder Ammon auf die Grösse des Maximaldrucks. Da sich die erhaltenen Resultate mathematisch entwickeln lassen, sei hier nur auf diese Seite der Untersuchung Nachdruck gelegt:

Wie Naumann nachwies, entspricht jede Temperatur einem bestimmten Maximaldruck, das heisst einer bestimmten Bildungsgeschwindigkeit (δ) in der Raumeinheit. Sind beim Gleichgewicht darin von Kohlensäure und Ammon in Molekülzahlen resp. 1 und 2 vorhanden, so ist diese Bildungsgeschwindigkeit, früheren Betrachtungen entsprechend, durch folgende Formel zu geben:

$$\delta = c.1.2^2$$

worin c eine von der Temperatur bedingte Constante bezeichnet. Der Druck lässt sich in diesem Falle durch 3 (der Gesammtzahl der Moleküle in der Raumeinheit) angeben. Wird jetzt Ammon (z. B. p Molekülen in der Raumeinheit) zugesetzt, so findet Bildung von beispielsweise q Molekülen des Carbaminats statt, bis die Bildungsgeschwindigkeit davon der früheren entspricht, also:

$$\delta = c.(1 - q)(2 + p - 2q)^2.$$

Der Druck ist in diesem Falle:

$$P_1 = (1 - q) + (2 + p - 2q) = 3 + p - 3q,$$

bei Zusatz von p Kohlensäuremolekülen und entsprechender Bildung von Carbaminat (r) erhält man folgende Gleichungen:

$$\delta = c.(1 + p - r)(2 - 2r)^2 \qquad P_2 = 3 + p - 3r.$$

Kurz lässt sich dies folgendermaassen fassen:

1. Normaler Fall:

$$P = 3,$$

2. Ammonüberschuss (p):

$$P_1 = P + p - 3q, \text{ worin } (1 - q)(2 + p - 2q)^2 = 4,$$

3. Kohlensäureüberschuss (p):

$$P_2 = P + p - 3r, \text{ worin } (1 + p - r)(2 - 2r)^2 = 4,$$

wodurch somit der Druck bei Zusatz eines der Zersetzungsproducte auf denjenigen im normalen Falle zurückführbar ist. Hier sei nur noch auf zwei allgemeine Schlüsse der obigen Formeln hingewiesen:

a. Der Druck ist bei Zusatz von gleichen Molekülzahlen Kohlensäure und Ammon im ersten Falle bedeutender:

Aendert man obige Formeln, indem darin statt 1 — q und (1 — r) resp. φ und R eingeführt werden, so erhellt Folgendes:

$$P_1 = 3\varphi + p, \text{ worin } \varphi(2\varphi + p)^2 = 4\varphi^3 + 4\varphi^2 p + \varphi p^2 = 4$$
$$\text{und } P_2 = 3R + p, \text{ worin } 4R^2(R + p) = 4R^3 + 4R^2 p = 4,$$
$$\text{wonach } R > \varphi, \text{ somit } P_2 > P_1.$$

b. Der Druck ist bei Zusatz eines der Zersetzungsproducte immer bedeutender als im normalen Falle (P_1 und also $P_2 > P$):

Aendert man die Formel: $(1-q)(2+p-2q)^2 = 4$, indem man $1 - q$ und $2 + p - 2q$ resp. durch a und b ersetzt: $ab^2 = 4$, so ist darin, falls $q = p = 0$: $a = 1$, $b = 2$ und der Druck $P_1 = a + b = 3$. Hat jetzt p einen Werth > 0, also auch $q > 0$, so wird $a = 1 - q < 1$ und somit $b > 2$, beispielsweise $= 2 + y$. Der Druck wird in diesem Falle $P_1 = 3 + y - q$,

worin $(1 - q)(2 + y)^2 = 4$
oder $4y + y^2 = 4q + 4qy + qy^2$,

woraus $q < y$ und also $P_1 > 3 > P$. Selbstverständlich wird auch hierdurch $P_2 > P$.

Es ist kaum nöthig anzuführen, dass, obigen Betrachtungen gemäss, die Anwesenheit indifferenter Gase auf die Grösse des Partialdrucks von Ammon und Kohlensäure keine Wirkung ausübt, wie auch Horstmann experimentell nachwies.

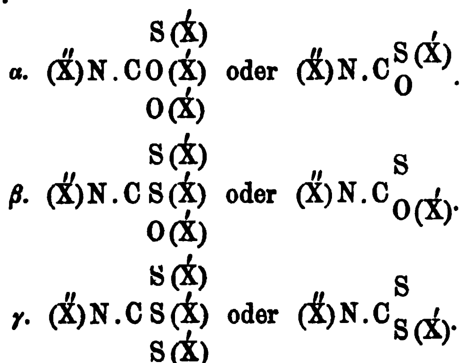
$OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH(CH_3)}{ONH_3(CH_3)}$. Methylcarbaminsaures Methylammonium. Würtz. A. P. (3) XXX. 450.

Durch Destillation einer Mischung von Calciumcarbonat und Methylammoniumchlorid erhalten, scheint sich dieser Körper dabei aus dem entsprechenden Carbonat unter Wasserabgabe zu bilden.

$OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OCH_3}$. Methylurethan. Dumas, Péligot. A. P. (2) LVIII. 62.

D. 2,62 (Rechnung 2,595) Sp. 177°. Sm. 52 — 55°. Löst sich bei 12° in 2,17 Theilen Wasser. Bildet sich aus chlorkohlensaurem Methyl und Ammon. Wird von Alkalien und Säuren in Methylalkohol, Ammon und Kohlensäure verwandelt (Ecchevarria. C. r. XXXII. 597).

Von den Schwefelderivaten reihen sich hier folgende Gruppen an:



α. $OC^{NH_2}_{SNH_4}$ Ammoniumthiocarbaminat. Berthelot. A. C. CXLVIII. 266.

Bildet sich einmal durch directes Zusammenbringen von Kohlenoxysulfid und Ammon (Berthelot. l. c.; Kretschzmar. J. P. VII. 474; Steiner, Fleischer. B. B. IX. 436; Schmidt. B. B. X. 191); dann aus dem früher erwähnten Salze $OC(SNH_4)_2$ durch Verlust von Schwefelwasserstoff (Mulder. A. C. CLXVIII. 228). Die freie Thiocarbaminsäure scheint wie die entsprechende Sauerstoffverbindung zu zerfallen, wenigstens erhielt Mulder durch Einwirkung von Säuren auf obiges Salz nur Kohlenoxysulfid und Ammon. Beim Erhitzen mit Wasser wird der Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff ersetzt, und so Bildung von Ammon und Kohlensäure herbeigeführt (Kretschzmar. l. c.).

γ. $SC^{NH_2}_{SH}$ Dithiocarbaminsäure. Zeise. Schweigger's Journal. XLI. 98.

Krystallinische Säure, die sich aus Schwefelkohlenstoff und Ammon bildet, und auch vermittelst Säuren aus der dabei entstehenden Ammoniakverbindung erhalten werden kann (Mulder. l. c.; Debus. A. C. LXXIII. 26). Beim Erhitzen findet Zersetzung unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Ammon statt (Mulder). In Betreff der Salze, deren mehrere dargestellt wurden, sei auf die angeführte Literatur verwiesen (auch Gladstone. Chem. Soc. J. (2) VIII. 101); hier sei nur bemerkt, dass sie von Wasser in der Siedehitze unter Bildung von Sulfiden zersetzt werden.

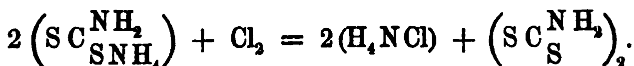
$SC^{NH(CH_3)}_{SH}$. Hofmann. B. B. I. 25.

Eine Säure, die nebst ihrer Methylammoniumverbindung in obiger Weise aus Schwefelkohlenstoff und Methylamin erhalten wurde.




SC.NH₂. **Hydranzothin.** Zeise. A. C. XLVII. 24; XLVIII. 95.

Bildet sich aus dem Ammoniaksalze der Dithiocarbaminsäure vermittelst Chlor, Brom und Jod oder durch Oxydation:



$$2\left(SC{}^{NH_2}_{SNH_4}\right) + Cl_2 = 2(H_4NCl) + \left(SC{}^{NH_2}_{S}\right)_2.$$

Es sei schliesslich auf die eigenthümliche Existenzfähigkeit der Schwefelverbindung $SC{}^{NH_2}_{SH}$ dem sofortigen Zerfallen der Carbaminsäure gegenüber Nachdruck gelegt; ganz zur Seite stellt sich der Unterschied zwischen $SC{}^{SH}_{SH}$ und $OC{}^{OH}_{OH}$; beides liesse sich dahin deuten, dass der an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff eine grössere Neigung hat, sich daran doppelt zu binden, als der Schwefel; gerade dieses Verhalten schliesst den bestimmten Charakter des Kohlendioxyds dem Schwefelkohlenstoff gegenüber in sich und äussert sich in den Reactionen des Kohlenoxysulfids, speciell derjenigen mit Ammon, welche in zwei Richtungen vor sich gehen konnte:



$$1.\ OCS + NH_3 = OC{}^{SH}_{NH_2}$$



$$2.\ OCS + NH_3 = SC{}^{OH}_{NH_2}.$$

Dass der entstandene Körper in Einklang mit obigen Betrachtungen wirklich ersterer Formel entspricht, wird nachher dargethan werden.

II. In zweiter Linie stellen sich die Carbonderivate, worin der Kohlenstoff mit zwei Affinitäten an Stickstoff gebunden ist, somit die Körper der Gesammtformel $(\overset{''}{R})C{}^{N(\overset{''}{X})}_{N(\overset{''}{X})}$ oder $(\overset{''}{R})CN(\overset{'}{X})$.

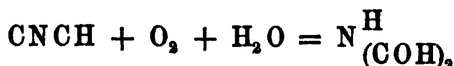
α. Zuerst sei hier des speciellen Falles $\overset{''}{R} = 0$ Erwähnung gethan:

$CN.CH_3$. **Methylcarbylamin.** Gautier. C. r. LXIII. 924.

D. 1,444 (Rechnung 1,42). Sp. 59°6. S. 0,7557 bei 4°. Sm. — 45°.

Wandelt sich in Wasser durch Alkalien und Säuren in Methylformamid, sodann in Ameisensäure und Methylamin um.

Mit den Haloidsäuren verbindet es sich zu Körpern, die von Wasser unter theilweiser Rückbildung von Carbylamin zerlegt werden. Auch mit Jodmethyl findet Addition statt, wobei sich eine Ammoniumverbindung zu bilden scheint, wenigstens führt die Einwirkung von Silberoxyd zu einer (zwar wenig untersuchten) Base. Das Gesammtverhalten scheint darauf hinzudeuten, dass der Stickstoff im Methylcarbylamin noch seine zwei supplementären Valenzen frei hat, somit das Kohlenstoffatom darin ungesättigt auftritt (Gautier. A. P. (4) XVII. 203). Bei Oxydation erhielt Gautier u. A. Diformamid (C. r. LXVII. 804):



$$CNCH + O_2 + H_2O = N{}^{H}_{(COH)_2}$$

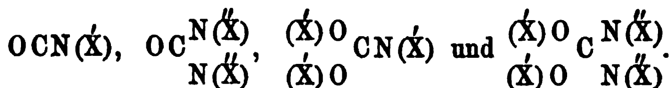
und durch Zersetzung davon Formamid.

β. Hieran reihen sich die Körper, worin $\overset{''}{R}$ aus zwei einatomigen Elementen besteht:

$Cl_2C(NO_2)_2$. Marignac. A. C. CXXXVIII. 13.

Flüssigkeit von S. 1.685 bei 15°.

γ. Sodann seien diejenigen Verbindungen angeführt, worin $\overset{''}{R}$ aus Gruppen besteht, welche durch zweiatomige Elemente an Kohlenstoff gebunden sind, in der Sauerstoffreihe somit



$$OCN(\overset{'}{X}),\quad OC{}^{N(\overset{''}{X})}_{N(\overset{''}{X})},\quad {}^{(\overset{'}{X})O}_{(\overset{'}{X})O}CN(\overset{'}{X})\ \text{und}\ {}^{(\overset{'}{X})O}_{(\overset{'}{X})O}C{}^{N(\overset{''}{X})}_{N(\overset{''}{X})}.$$

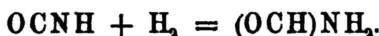
1. OCNH. **Cyansäure.** Wöhler. Gilbert's Ann. LXXI. 95.

Physikalische Beschaffenheit.

D. 1,51 (100°) 1,5 (440°) (Rechnung 1,488). Ausdehnung — 20° bis — 14°: 0,00033; — 20° bis 0°: 0,000699; — 3° bis 0°: 0,000845. S. 1,5558 bei — 20°; 1,14 bei 0° (Troost, Hautefeuille. C. r. LXVII. 1195).

Chemisches Verhalten.

1. Durch Reduction scheint es in Formamid übergeführt zu werden (Basarow. B. B. IV. 409):



$$OCNH + H_2 = (OCH)NH_2.$$

2. Wasser verwandelt es in Kohlensäure (Liebig, Wöhler. P. A. XX. 369):



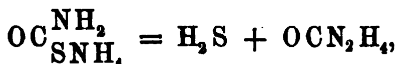
$$OCNH + H_2O = OCO + H_2NH,$$

von Säuren wird diese Umwandlung beschleunigt. Troost, Hautefeuille (C. r. LXIX. 202) und Berthelot (C. r. LXXIII. 455) bestimmten die dabei entwickelte Wärmemenge.

3. Auch Oxydation führt zur Kohlensäurebildung, während dann der Stickstoff als solcher auftritt; Troost, Hautefeuille (l. c.) bestimmten die hierbei gebildete Wärmemenge auf 2320 (1 Gramm), während obige Angaben zu 2260 führten; die Oxydation wurde im ersten Falle von unterchloriger Säure bewirkt.

4. Von den Salzen sei hier nur angeführt:

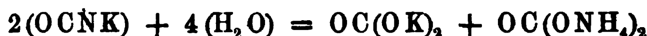
a. Die Bildung des Ammoniumcyanats durch Entschweflung des oxysulfocarbaminsauren Ammons vermittelst Quecksilberoxyd (Fleischer. B. B. IX. 436):



$$OC{}^{NH_2}_{SNH_4} = H_2S + OCN_2H_4,$$

ob hieraus zu schliessen sei, dass wirklich dem entstandenen Salze die Formel $OCN.NH_4$ zukomme, lässt sich nicht entscheiden (siehe den hierüber geführten Streit: Fleischer. B. B. IX. 436, 988, 1459; Claus 721. 1165; Nencki 1008). Die Identität des so erhaltenen Salzes mit demjenigen aus Cyansäure wurde nicht nachgewiesen.

b. Berthelot bestimmte die Lösungswärme des Kaliumsalzes auf — 5200 (pro Molekül), die Zersetzung durch Wasser nach folgender Formel:



$$2(OCNK) + 4(H_2O) = OC(OK)_2 + OC(ONH_4)_2$$

führt pro Molekül auf 23.300 in gewöhnlicher Temperatur; werden jedoch Kohlensäure und Ammon durch Wasser in Dampfform gasig ausgeschieden, so ist die Wärmebildung auf 13000 herabgedrückt (C. r. LXXIII. 455).

5. Verbindung der Cyansäure mit Chlorwasserstoff (OCNH.HCl) Wöhler. A. C. XLV. 351.

Aus Kalium- oder Silbercyanat durch trockene Salzsäure erhalten, zersetzt sie sich in Wasser unter Kohlensäure- und Ammoniakbildung.

$OCN.CH_3$. **Methylcyanat.** Würtz. A. P. (3) XLII. 59.

Sp. 40°. Wurde durch Destillation des Kaliumcyanats mit methylschwefelsaurem Kali erhalten (Würtz), von Gautier (A. P. (4) XVII. 209) ebenfalls durch Oxydation des Methylcarbylamins vermittelst Quecksilberoxyd.

Von Kali wird es unter Methylaminbildung zersetzt (Würtz):



$$OCNCH_3 + H_2O = OCO + H_2NCH_3,$$

woraus sich folgert, dass auch im Ester selbst die Methylgruppe dem Stickstoff anhaftet.

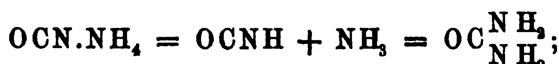
2. $OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$. **Harnstoff.** Rouelle. 1773. Vielleicht auch schon Boerhaave bekannt (Falk. Arch. Pharm. (2) CL. 38).

Physikalische Beschaffenheit.

Sm. 120°. Krystallform quadratisch a : b = 1 : 0,8345 (Schabus; siehe auch v. Lang. P. A. CXXXV. 29). S. 1,3 (Bödeker. Beziehung zwischen Dichte u. s. w.). Löst sich bei 15° im gleichen Gewicht Wasser, in höherer Temperatur fast in allen Verhältnissen, der Brechungsindex einer Lösung in 7 Theilen Wasser ist bei 25°,5 (S. 1,088): A 1,3762; D 1,3852; H 1,3952.

Chemisches Verhalten. Bildung.

1. Aus Ammoniumcyanat (Wöhler. P. A. XII. 253):



$$OCN.NH_4 = OCNH + NH_3 = OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2};$$

auch das von Fleischer dargestellte Cyanat wandelte sich derartig um (l. c.).

2. Aus Ammoniumcarbaminat und -carbonat durch Wasserentziehung bei einer Temperatur von 130° — 140° (Basarow. J. P. (2) I. 283):



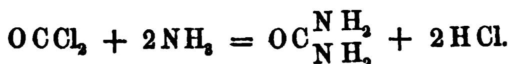
$$OC\genfrac{}{}{0pt}{}{ONH_4}{ONH_4} = H_2O + OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{ONH_4} = 2H_2O + OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}.$$

3. Aus Ammoniumthiocarbaminat und -carbonat durch Schwefelwasserstoffentziehung (Berthelot, Kretschzmar, Steiner, Fleischer, Schmidt. l. c.):



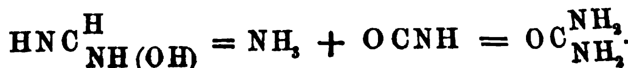
$$OC\genfrac{}{}{0pt}{}{SNH_4}{SNH_4} = H_2S + OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SNH_4} = 2H_2S + OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}.$$

4. Aus Kohlenoxychlorid und Ammon. Schon von Davy versucht (P. T. 1812. 44), erhielt Regnault bei dieser Einwirkung einen isomeren Harnstoff (A. P. (2) LXIX. 180), der dann von Natanson (A. C. XCVIII. 287), Neubauer, Kerner (A. C. CI. 344) und Bouchardat (C. r. LXIX. 961) als mit dem gewöhnlichen identisch erkannt wurde:



$$OCCl_2 + 2NH_3 = OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + 2HCl.$$

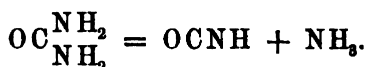
5. Durch Umwandlung des Isuretins beim Erhitzen der wässerigen Lösung (Lossen, Schifferdecker. Z. f. Ch. 1871. 595); da hierbei gleichzeitig Kohlensäure auftritt, ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction unter vorhergehender Cyansäurebildung vor sich geht:



$$HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{NH(OH)} = NH_3 + OCNH = OC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}.$$

Zersetzung.

1. Spaltung in Cyansäure und Ammoniak:



$$OC{NH_2 \atop NH_2} = OCNH + NH_3.$$

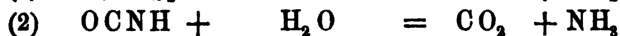
Durch Hitze wird eine derartige Umwandlung, theilweise wenigstens, herbeigeführt (Liebig, Wöhler. P. A. XX. 369), und von ammoniakentziehenden Körpern, wie Chlor (Würtz. C. r. XXIV. 436), Salzsäure (De Vry. A. C. LXI. 249) und Phosphorpentoxyd (Weltzien. A. C. CVII. 219) unterstützt. Aehnliche Zersetzung wird auch schon in niederer Temperatur von salpetriger Säure (Liebig, Wöhler. A. C. XXVI. 261) (hierauf ist unbedingt die von Bunte beobachtete Urethanbildung aus Salpetersäure, Harnstoff und Alkohol zurückzuführen. A. C. CLI. 181), in der Siedehitze von Silbernitrat (Liebig, Wöhler. P. A. XX. 369) und Quecksilberoxyd bewirkt (Liebig. A. C. LXXXV. 289).

2. Oxydation. Directe Verbrennung mit Sauerstoff erzielte Bence Jones (P. T. 1851 (2) 399) durch Entzünden einer alkoholischen Harnstofflösung. Der Stickstoff fand sich dabei theilweise als Salpetersäure vor.

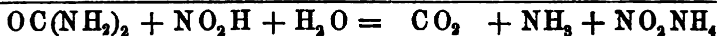
Die Oxydation vermittelst salpetriger Säure geht in verschiedenen Richtungen vor sich, je nachdem Einwirkung in der Kälte oder in höherer Temperatur stattfindet. Im ersten Falle wird die schon erwähnte Spaltung in Cyansäure und Ammon durch Umwandlung des ersten Körpers begleitet, wodurch die ganze Reaction in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



(1) $OC(NH_2)_2 + NO_2H = OCNH + NO_2NH_4$



(2) $OCNH + H_2O = CO_2 + NH_3$

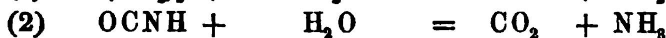


$OC(NH_2)_2 + NO_2H + H_2O = CO_2 + NH_3 + NO_2NH_4$

bei nachheriger Erwärmung wird dann das Ammoniumnitrit unter Stickstoffbildung zersetzt. Wird jedoch in der Wärme salpetrige Säure hinzugefügt, so findet letztere Zersetzung sofort statt, und die Reaction genügt der Formel:



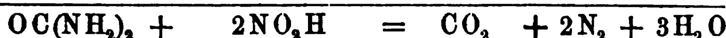
$$(1)\ OC(NH_2)_2 + NO_2H = OCNH + NO_2NH_4$$



$$(2)\ OCNH + H_2O = CO_2 + NH_3$$



$$(3)\ NO_2NH_4 + NH_3 + NO_2H = 2N_2 + 4H_2O$$



$$OC(NH_2)_2 + 2NO_2H = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

Der über den verschiedenen Verlauf dieses Vorgangs geführte Streit (Liebig, Wöhler. l. c.; Millon. C. r. XXVI. 119; Neubauer. Arch. Pharm. (2) LXXIV. 22; Ludwig, Kromeyer. desgl. (2) C. 1) wurde von Claus in obigem Sinne aufgeklärt (B. B. IV. 140).

Bei der Oxydation vermittelst Salpetersäure, welche erst in höherer Temperatur vor sich geht, wurde neben Kohlensäure hauptsächlich Stickstoff und Ammon, wohl auch Cyansäure gebildet (Pelouze. A. P. (3) VI. 63); Fehling. A. C. LV. 249; Wiedemann. P. A. LXXIV. 67).

Unterchlorige und unterbromige Säure setzen den ganzen Stickstoff als solchen in Freiheit:



$$OC(NH_2)_2 + 3ClOH = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3ClH$$

(Hofmann. l. c.; Liebig, Wöhler. l. c.; Magnier de la Souvre. S. C. XXI. 290). Auch chlorige Säure bewirkt Oxydation, jedoch unter theilweiser Bildung von Stickstoffoxydul (Schiel. A. C. CXII. 73). Wanklyn, Gamgee fanden beim Gebrauch von Kaliumpermanganat auch Salpetersäure unter den Reactionsproducten (Chem. Soc. J. (2) VI. 25).

3. Reduction. Diesbezüglich sei nur der Electrolyse erwähnt, wobei Müller (J. P. LVII. 443) neben Kohlensäure und Stickstoff auch Methylamin zu erhalten glaubte, vielleicht durch Reduction des von ihm ebenfalls beobachteten Cyanwasserstoffs.

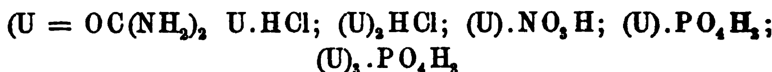
4. Wasseraufnahme. Ganz wie durch Wasserentziehung Ammoniumcarbonat in Carbaminat und Harnstoff übergehen kann, ist auch letzterer Körper im Stande, sich in umgekehrtem Sinne zu verwandeln. Wasser an und für sich ist dazu erst über der Siedehitze im Stande (Boussingault. A. P. (3) XXIX. 472), von Säuren oder Alkalien unterstützt, jedoch schon unter derselben. Es sei hier auch angeführt, dass

Carstanjen beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff und Harnstoff die Bildung eines krystallinischen Körpers beobachtete (J. P. IX. 144); vielleicht wäre hier an einen der Wasseraddition analogen Vorgang zu denken, wie auch umgekehrt das Ammoniumthiocarbonat und -carbaminat Schwefelwasserstoff zu verlieren fähig sind.

Verbindungen des Harnstoffes.

1. Mit Säuren.

Ein Blick auf die Reihe der bekannten Harnstoffsalze:



$$(U = OC(NH_2)_2 \quad U.HCl; \ (U)_2HCl; \ (U).NO_3H; \ (U).PO_4H_2; \ (U)_3.PO_4H_3$$

genügt, um das eigenthümliche Verhalten von Harnstoff, Säuren gegenüber, kennen zu lernen, davon namentlich eine kleinere Menge zu binden, als die Zahl seiner Stickstoffatome entspricht, eine Beobachtung, die auch schon beim Hexamethylenamin und beim Formodiamin gemacht wurde, und die, falls man hier Säurebindung durch die supplementären Stickstoffvalenzen erklärt, darauf hinzeigt, dass die Anwesenheit einer Säuregruppe am einen Stickstoffatom die Natur des zweiten ändert, ganz in Einklang mit der Wirkung des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatoms auf den benachbarten Hydroxylsauerstoff.

Es sei hier noch die Krystallform der Salze $(U).NO_3H$ und $(U).PO_4H_3$ angegeben: beide sind rhombisch, das Axenverhältniss des letzteren: 0,4928:1:0,4346 (Marignac. Recherches sur la forme cristalline, etc.; Kobell. N. Répert. Pharm. XV. 224).

2. Mit Basen.

Diesbezüglich seien die Verbindungen mit Quecksilberoxyd angeführt, deren Liebig (A. C. LXXXV. 289) folgende erhielt:



$$(U)(HgO)_2; \ (U)(HgO)_3; \ (U)(HgO)_4.$$

Die von ihm ebenfalls dargestellte Verbindung mit Silberoxyd betrachtet Mulder als Silberharnstoff (B. B. VI. 1019).

3. Mit Salzen.

a. Von den Verbindungen mit Chloriden beschrieb Werther (J. P. XXXV. 51) eine mit Chlornatrium: $(U).NaCl + H_2O$; Dessaignes, Fourcroy und Vauquelin (J. Pharm. (3) XXXII. 37) eine mit Salmiak: $(U).NH_4Cl$. Es seien hier die Angaben von Schiel (A. C. CXII. 73) erwähnt, wonach chlorige Säure auf Harnstoff unter Bildung eines der Chlorammoniumverbindung gleich zusammengesetzten Productes einwirkt, das aber durch directes Zusammenbringen der beiden Theile nicht erhalten werden konnte. Beckmann (A. C. XCI. 367) erhielt schliesslich vermittelst Calcium- oder Natriumhypochlorit eine Verbindung: $(U)_3.(NH_4Cl)_2.HCl$. Additionsproducte mit Quecksilber-, Cadmium-, Zink- und Kupferchlorid wurden von Werther (l. c.) und Neubauer, Kerner (A. C. CI. 337) erhalten.

b. In zweiter Linie stellen sich hier die Verbindungen mit Nitraten, Natriumnitrat $\big((U).NO_3Na.H_2O\big)$, Kalium-, Calcium- und Silbernitrat $\big((U).AgNO_3$ und $(U)(AgNO_3)_2\big)$, schliesslich mit Quecksilbernitrat, oder vielmehr mit Salpetersäure und Quecksilberoxyd $\big((U).NO_3H.(HgO)_2$, $(U).NO_3H.(HgO)_3$ und $(U).NO_3H(HgO)_4\big)$ (Liebig. A. C. LXXXV. 289).

Claus führt auch eine Verbindung von Harnstoff mit Chlor und Brom an (A. C. CLXXIX. 135).

Die weiteren sich der Gruppe vom Gesammtsymbol $OC\begin{matrix}N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\end{matrix}$ einreihenden Verbindungen lassen sich am einfachsten derartig aufstellen, dass man dieselben als Harnstoffderivate betrachtet, entstanden durch Ersetzen eines oder mehrerer Wasserstoffatome im ursprünglichen Körper; hierauf stützt sich dann auch die gewählte Eintheilung.

α. Harnstoffderivate: $OC\begin{matrix}NH(\overset{'}{R})\\NH_2\end{matrix}$.

$OC^{NH(OH)}_{NH_2}$ **Hydroxylharnstoff.** Dresler. A. C. Suppl. VI. 220.

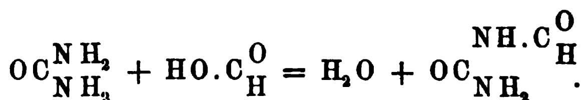
Bildet sich aus Kaliumcyanat und Hydroxylaminsalzen, d. h. der Wöhler'schen Harnstoffsynthese ähnlich, aus Hydroxylammoniumcyanat.

$OC^{NH(CH_3)}_{NH_2}$ **Methylharnstoff.** Würtz. C. r. XXXII. 414.

Bildet sich ganz ähnlich aus Kaliumcyanat und Methylammoniumsulfat. Mit Salpetersäure entsteht ein dem des Harnstoffs analog zusammengesetztes Salz.

$OC^{NH\left(C^{O}_{H}\right)}_{NH_2}$ **Formylharnstoff.** Geuther. Jen. Zeitschr. IV. 1.

Sm. 159°. Bildet sich aus Harnstoff und Ameisensäure bei 100°:

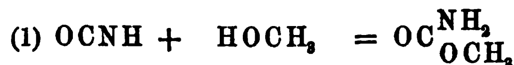


$$OC^{NH_2}_{NH_3} + HO.C^{O}_{H} = H_2O + OC^{NH.C^{O}_{H}}_{NH_2}.$$

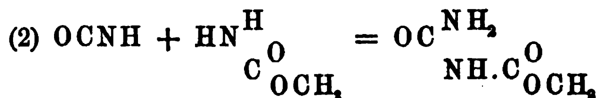
Die Bildung aus Cyansäure und Formamid wurde vergeblich versucht. Beim Erhitzen des obigen Körpers findet eine Spaltung, derjenigen des Harnstoffs ähnlich, statt, und zwar unter Bildung von Cyansäure und Formamid; sodann tritt, nach Wasserverlust, letztere Verbindung als Cyanwasserstoff auf.

$OC^{NH.CO.OCH_3}_{NH_2}$. **Allophansaures Methyl.** Richardson. A. C. XXIII. 138.

Bildet sich aus Cyansäure und Methylalkohol, zweifelsohne unter vorhergehender Bildung von Methylurethan:



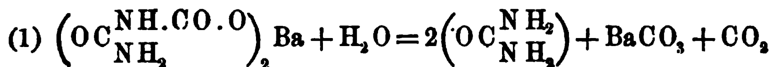
$$(1)\ OCNH + HOCH_3 = OC^{NH_2}_{OCH_3}$$



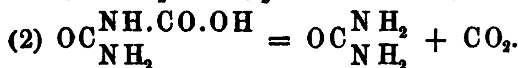
$$(2)\ OCNH + HN^{H}_{C^{O}_{OCH_3}} = OC^{NH_2}_{NH.C^{O}_{OCH_3}}$$

Beim Erhitzen findet wieder umgekehrt Abspaltung von Cyansäure statt.

Auch das Kalium- und Natrium-, speciell das Baryumsalz der Allophansäure wurden studirt (Liebig, Wöhler. A. C. LVIII. 260; LIX. 291); in Wasser findet bei Siedhitze Zersetzung unter Kohlensäure- und Harnstoffbildung statt, ebenso wie die freie Säure sofort ganz ähnlich zerfällt:



$$(1)\ \left(OC{}^{NH.CO.O}_{NH_2}\right)_2 Ba + H_2O = 2\left(OC{}^{NH_2}_{NH_2}\right) + BaCO_3 + CO_2$$



$$(2)\ OC{}^{NH.CO.OH}_{NH_2} = OC{}^{NH_2}_{NH_2} + CO_2.$$

Es sei hier bemerkt, dass diese Zersetzung derjenigen der Carbaminsäure vollkommen analog ist, dass auch die Allophansäure sich nur von ersterer durch Ersetzung eines der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch einen Harnstoffrest unterscheidet. In beiden Fällen entstehen existenzfähige Körper, wenn der bei sonstiger Zersetzung austretende Wasserstoff durch andere schwerere Elemente oder Gruppen ersetzt ist.



$OC{}^{NH.CO.NH_2}_{NH_2}$ **Biuret.** Wiedemann. P. A. LXXIV. 67.

Pelouze hatte schon die Verbindung unter Händen, jedoch ohne deren Studium eingehend zu verfolgen (A. P. (3) VI. 63).

Sie krystallisirt mit einem Molekül Wasser, das bei 100° entweicht und löst sich in genannter Flüssigkeit bei 0° in $80^1/_4$, bei 15° in 64,93, bei 106° in 2,22 Theilen (Hofmann. B. B. IV. 262).

Die Bildung erfolgt, Wöhler's Synthese entsprechend, aus Cyansäure und Harnstoff:

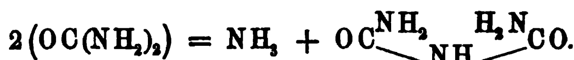


$$OCNH + HN{}^{H}_{CO.NH_2} = OC{}^{NH_2}_{NH}.CO.NH_2$$

(Finckh. A. C. CXXIV. 331);

darauf lässt sich wahrscheinlich auch diejenige beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Isuretin zurückführen (Lossen,

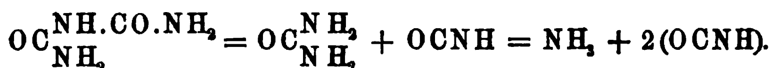
Schifferdecker. Z. f. Ch. 1871. 595); es bildet sich dabei ja Harnstoff und, früheren Betrachtungen entsprechend, vorübergehend Cyansäure. Vielleicht hat auch die Biuretbildung aus Harnstoff in höherer Temperatur, zumal unter Zusatz von Salpetersäure (Wiedemann) in Cyansäurebildung seinen Grund, vielleicht auch in einer nachstehender Formel entsprechenden Condensation:



$$2(OC(NH_2)_2) = NH_3 + OC{}^{NH_2}_{\quad}\!\!\diagdown_{NH}\diagup{}^{H_2N}CO.$$

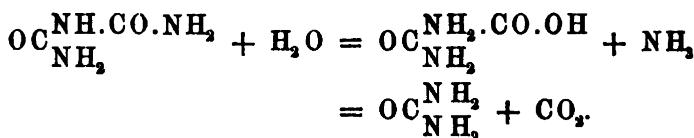
Durch Erhitzen von Methylharnstoff liess sich dieses entscheiden.

In höherer Temperatur (Wiedemann), auch wenn Salzsäure die Reaction unterstützt (Finckh) findet wieder Rückbildung von Cyansäure statt:



$$OC{}^{NH.CO.NH_2}_{NH_2} = OC{}^{NH_2}_{NH_2} + OCNH = NH_3 + 2(OCNH).$$

Die Zersetzung durch Wasser in der Siedhitze, vermittelst Alkalien und Säuren herbeigeführt, lässt sich auf vorübergehende Allophansäurebildung zurückführen, als deren Amid Biuret zu betrachten ist:

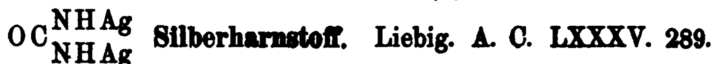


$$OC{}^{NH.CO.NH_2}_{NH_2} + H_2O = OC{}^{NH_2.CO.OH}_{NH_2} + NH_3$$
$$= OC{}^{NH_2}_{NH_2} + CO_2.$$

Biuret verbindet sich nach Finckh mit einem Molekül Salzsäure zu einer Verbindung, die jedoch von Wasser wieder zersetzt wird.



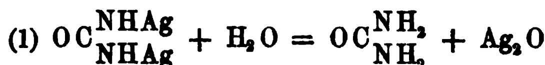
β. Harnstoffderivate: $OC{}^{NH(\overset{'}{R})}_{NH(\overset{'}{R})}$.



$OC{}^{NHAg}_{NHAg}$ **Silberharnstoff.** Liebig. A. C. LXXXV. 289.

Liebig erhielt beim Zusammenbringen von Silberoxyd und Harnstoff eine Verbindung, die er als Additionsproduct betrachtete, die sich aber, aus Silbernitrat, Harnstoff und Ammon dargestellt, als Substitutionsproduct ergab (Mulder. B. B. VI.

1019). Mit Wasser findet Umwandlung in Harnstoff und Silberoxyd statt. Ist dabei Schwefelkohlenstoff vorhanden, so bildet sich dasselbe in Kohlenoxysulfid um, wahrscheinlich im Sinne der folgenden Gleichungen (Ponomareff. C. r. LXXVIII. 1486):



$$(1)\ OC{}^{NHAg}_{NHAg} + H_2O = OC{}^{NH_2}_{NH_2} + Ag_2O$$



$$(2)\ Ag_2O + CS_2 = OCS + Ag_2S.$$



$OC{}^{NH(CH_3)}_{NH(CH_3)}$ **Dimethylharnstoff.** Würtz. C. r. XXVII. 241.

Sm. 99°5—102°5. Sp. 268°—288° (Würtz. C. r. XXXII. 414). Wurde aus Methylcyanat und Methylamin erhalten, somit auch, da sich letzteres in diesem Falle bildet, durch Einwirkung von Wasser auf erstgenannten Körper:



$$(1)\ H_3C.NCO + H_2O = H_3CNH_2 + OCO$$



$$(2)\ OCN(CH_3) + H.NH(CH_3) = OC{}^{N(CH_3)H}_{NH(CH_3)}.$$

Es scheint unzersetzt flüchtig, wandelt sich jedoch mit Alkalien, ebenso wie Harnstoff, in Methylamin und Kohlendioxyd um. Eine Verbindung mit Salpetersäure $((\dot{U}).NO_3H)$ wurde dargestellt.



$OC{}^{NH.CONHAg}_{NHAg}$. **Silberbiuret.** Bonné, Goldenberg. B. B. VII. 287.

Wurde aus Biuret und Silbernitrat vermittelst Ammon erhalten und durch Schwefelwasserstoff wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt. Finckh scheint (A. C. CXXIV. 331) denselben Körper bei Anwendung von Silbersulfat unter Händen gehabt zu haben, erkannte aber dessen wahre Natur nicht, indem er ihn als ein Cyanurat betrachtete.

Ein obiger Silberverbindung wahrscheinlich entsprechendes Kupferderivat wurde von Wiedemann durch Kupfersalze und Alkalien aus Biuret erhalten (P. A. LXXIV. 67).

$OC(NH.CO.NH_2)_2$. **Carbonyldicarbamid.** Schmidt. J. P. (2) V. 39.

Wurde aus Kohlenoxychlorid und Harnstoff als ziemlich stabiler Körper erhalten, der von Salpetersäure in Ammon und Kohlendioxyd, von salpetriger Säure unter Stickstoffbildung zersetzt wurde. In der Hitze fand Cyansäurebildung statt. Nur mit Quecksilberoxyd, nicht mit Säuren wurde eine Verbindung $(OC(NH.CO.NH_2)_2.HgO)$ erhalten. Mit Kohlenoxychlorid meint Schmidt die oft besprochene Dicyansäure $\left(OC{}^{NH}_{NH}CO\right)$ erhalten zu haben (siehe Pönsgen. A. C. CXXVIII. 339; Halwachs. Z. f. Ch. 1868. 517; Schmidt. l. c.).

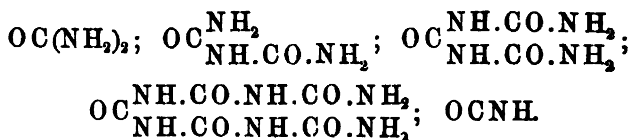
$OC(NH.CO.NH.CO.NH_2)_2$. **Carbonyldibiuret.** Schmidt. l. c.

Wurde aus Kohlenoxychlorid und Biuret erhalten. Dem vorigen Körper an Stabilität ähnlich, wird es nur von heisser concentrirter Schwefelsäure unter Kohlendioxyd- und Ammonbildung zersetzt, während salpetrige Säure zur Stickstoffbildung bei vorübergehendem Auftreten von Harnstoff und Ammon führt. Ebenfalls unfähig sich Säuren anzulegen, vereinigt es sich mit Quecksilberoxyd zu einer Verbindung:



$$OC(NH.CO.NH.CO.NH_2)_2.3HgO.$$

Es sei hier eine allgemeine Bemerkung eingeschaltet bezüglich der jetzt angeführten Glieder einer Körperreihe:

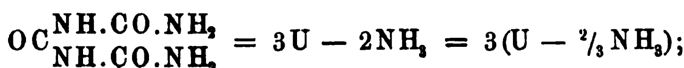


$$OC(NH_2)_2;\ OC{}^{NH_2}_{NH.CO.NH_2};\ OC{}^{NH.CO.NH_2}_{NH.CO.NH_2};$$
$$OC{}^{NH.CO.NH.CO.NH_2}_{NH.CO.NH.CO.NH_2};\ OCNH.$$

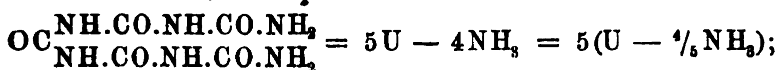
Stellt man Harnstoff durch (U) dar, so lassen sich diese Verbindungen folgendermaassen bezeichnen:



$$OC(NH_2)_2 = U;\ OC{}^{NH_2}_{NH.CO.NH_2} = 2U - NH_3 = 2(U - {}^1/_2\,NH_3);$$



$$OC\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix} = 3U - 2NH_3 = 3(U - {}^2/_3 NH_3);$$



$$OC\begin{matrix}NH.CO.NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH.CO.NH_2\end{matrix} = 5U - 4NH_3 = 5(U - {}^4/_5 NH_3);$$



$$OCNH = U - NH_3$$

und hiermit sind sämmtliche Körper Repräsentanten einer Reihe:

$$n\left(U - \frac{n-1}{n} NH_3\right).$$

Wenn darin n wächst, so steigt einerseits $\frac{n-1}{n}$, das heisst die Menge des entzogenen Ammons, des positiven Theils, und dem entsprechend verlieren auch bei Zuwachs von n die Körper ihre positive Natur: Harnstoff verbindet sich mit Säuren zu Körpern, die sich in wässeriger Lösung ausscheiden; Biuret wird in seiner Salzsäureverbindung von Wasser zersetzt; Carbonyldicarbamid giebt nur mit Basen, Quecksilberoxyd, ein Additionsproduct; Carbonyldibiuret schliesslich nimmt davon eine verhältnissmässig grössere Menge auf. Durch Vergrösserung von n wird jedoch nicht nur die Grösse des Ammoniakaustritts bedingt, sondern auch die Grösse des ganzen Moleküls gesteigert, und dadurch (wie im Allgemeinen, z. B. die saure Beschaffenheit der Fettsäuren) die ganze chemische Activität beeinträchtigt. Aeusserst scharf tritt die Folge davon auf im Grenzkörper: $n = \infty$, wodurch $\frac{n-1}{n} = 1$, also in n(OCNH); ist darin die Molekulargrösse nicht mit n gesteigert (OCNH), so prägt sich der Säurecharakter nach der ersteren obiger Betrachtungen ganz bestimmt aus, ist jedoch gleichzeitig die Molekulargrösse bedeutend gewachsen, so wird fast sämmtliche chemische Activität eingebüsst:

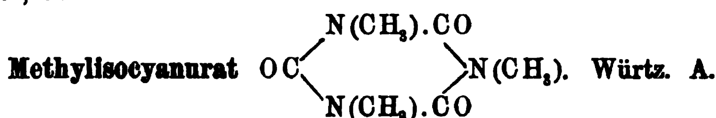
$(OCNH)_n$. **Cyamelid.** Liebig, Wöhler. P. A. XX. 390.

S. 1,974 bei 0°; 1,774 bei 24° (Troost, Hautefeuille. C. r. LXIX. 48).

Bildet sich bei niederer Temperatur (Weltzien. A. C. CXXXII. 224) durch Polymerisation aus Cyansäure, welche

schon ohne äussere Ursache über 0° unter bedeutender Contraction und Wärmebildung von 410 Cal. pro Gramm (Troost, Hautefeuille. C. r. LXVII. 1345) stattfindet. Zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung von Cyansäure; dieser Dissociationsvorgang ist demjenigen des Calciumcarbonats vergleichbar; die Tension des flüchtigen Productes erreicht ein für jede Temperatur bestimmtes Maximum, das jedoch, beim Erwärmen sowie beim Erkalten, nur allmälig eintritt (Troost, Hautefeuille. l. c.). Bei niederer Temperatur äusserst stabil, wird es dabei nur von concentrirter Schwefelsäure unter Kohlensäure- und Ammoniakbildung zersetzt.

γ. In einer dritten Reihe, die sich als Harnstoffderivate der Gesammtformel $OC\begin{matrix} N(\overset{''}{R}) \\ N(\overset{''}{R}) \end{matrix}$ betrachten lässt, stellt sich:

Methylisocyanurat 

P. (3) XLII. 43. C. r. XXVI. 368.

D. 5,94 (Rechnung 5,917). Sm. 175—176°. Sp. 274°.

Bei Polymerisation des Methylcyanats gebildet, wird es von Kali unter gänzlichem Zerfallen in Kohlensäure und Methylamin zersetzt. Diese Thatsachen lassen sich ebenfalls auf eine zweite Constitutionsformel beziehen:



doppelte Bindung von Kohlenstoff an Sauerstoff nur in einzelnen Fällen, an Stickstoff jedoch fast allgemein Polymerisation herbeiführt.

Dies bezüglich derjenigen Körper, worin der Kohlenstoff ausser Bindung an Stickstoff mit zwei Affinitäten dem Sauerstoff anhängt; daneben stellt sich die parallele Gruppe der Schwefelderivate, deren Eintheilung ganz der obigen gemäss sein kann.

I. In erster Linie also die Derivate der Gesammtformel: $SCN(\overset{'}{R})$.

Methylsenföl $SCN(CH_3)$. Hofmann. B. B. I. 172.

Sm. 34°. Sp. 119°. D. 2,42 (Rechnung 2,46).

Bildet sich durch Erhitzen des Silber- und Quecksilbersalzes der früher erwähnten geschwefelten Methylcarbaminsäure:



$$SC{}^{SAg}_{NH(CH_3)} = SCN(CH_3) + AgSH.$$

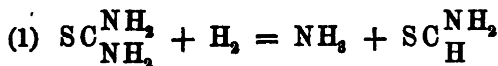
II. Daran reihen sich die Körper der Gesammtformel: $SC{}^{N(\overset{''}{R})}_{N(\overset{''}{R})}$.

1. **Schwefelharnstoff** $SC{}^{NH_2}_{NH_2}$. Reynolds. Chem. Soc. J. (2) VII. 1.

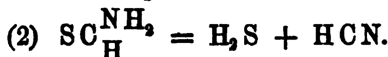
Sm. 149°.

Chemisches Verhalten.

1. Die Reduction führt bei galvanischer Zersetzung zu Cyanwasserstoff (Mulder, Smit. B. B. VII. 1634), wahrscheinlich in folgender Weise:



$$(1)\quad SC{}^{NH_2}_{NH_2} + H_2 = NH_3 + SC{}^{NH_2}_{H}$$



$$(2)\quad SC{}^{NH_2}_{H} = H_2S + HCN.$$

2. Die Oxydation findet vermittelst Kaliumpermanganat in saurer Lösung unter Schwefelausscheidung statt (l. c.).

3. Die Zersetzung durch Wasser wird von Säuren und Alkalien in der Siedehitze folgendermaassen herbeigeführt (Reynolds. l. c.):



$$SC(NH_2)_2 + 2H_2O = H_2S + CO_2 + 2NH_3.$$

Molekularverbindungen des Schwefelharnstoffes.

1. Mit Säuren (in nachstehenden Formeln wird $SC(NH_2)_2$ durch (U) bezeichnet werden):

$(U).NO_3H$ (Reynolds. l. c.), $(U).HCl$ (Glutz. A. C. CLIV. 39), $(U).HJ$ (Glutz. B. B. III. 343).

2. Mit Oxyden:

$2(U).3HgO + 3H_2O$ und $(U)4HgO$, $2(U)Ag_2O + 4H_2O$ (Reynolds. l. c.).

3. Mit Salzen:

Ausser mit Cadmiumsulfat ($2(U).CdSO_4$. Maly. B. B. IX. 172) und Quecksilbernitrat ($2(U).N_2O_5.3HgO$. Reynolds. l. c.) verbinden sich noch fast sämmtliche Metallhalogenverbindungen mit Schwefelharnstoff:

$2(U).ZnCl_2$, $(U).HgJ_2$, $2(U).HgCl_2$ (Maly. l. c.).

Claus erhielt letztere Verbindung sogar bei Anwendung von Quecksilberchlorür unter Ausscheidung von Quecksilber, obendrein entstand noch: $4(U).HgCl_2$ (B. B. IX. 226); $2(U).SnCl_2$ (Maly. l. c.; Glutz. l. c.); $2(U).AgCl$ (Sm. 175°. Volhardt. J. P. IX. 14; siehe auch Baumann. B. B. VIII. 26); $2(U).AuCl$, $(U)AuCl_2$; $2(U).PtCl_2.HCl$; $(U).PtCl_3$ (Reynolds l. c.).

Claus (B. B. VII. 235) erwähnt schliesslich Brom- und Chloradditionsproducte, deren ersteres ($(U)_2Br_2$) von Wasser unter Rückbildung der Hälfte des ursprünglichen Schwefelharnstoffs zersetzt wird.

Wie am Harnstoff selbst schliessen sich dem Schwefelharnstoff einige Derivate an, die sich als durch Ersetzung der Wasserstoffatome entstanden betrachten lassen. In dieser Hinsicht lassen sich nur Repräsentanten der Formel $SC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH(\overset{'}{R})}{NH(\overset{'}{R})}$ anführen.

(Der Methylschwefelharnstoff $SC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CH_3}{NH_2}$ wurde nur beiläufig erwähnt. Hofmann. B. B. III. 264.)

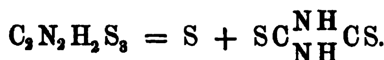
1. **Disulfocyansäure** $SC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}CS$. Fleischer. B. B. IV. 190; A. C. CLXXXIX. 204.

Der Körper selbst ist eine halbflüssige Masse, die sich in Wasser schwierig löst und als zweibasische Säure verhält. Von den Salzen sei hier nur angeführt, dass die Kaliumverbindung ($C_2S_2N_2K_2 + H_2O$) monoklin, die Bariumverbindung ($C_2S_2N_2Ba + 2H_2O$) rhombisch krystallisirt (Koch).

2. **Perschwefelcyansäure** $C_2S_3N_2H_2$. Wöhler. Gilbert's Ann. LXIX. 271.

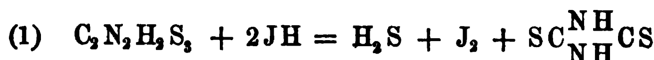
Krystallinischer Körper, der in 420 Theilen siedendem Wasser löslich und sich als zweibasische Säure verhält, wovon das Bleisalz ($C_2N_2S_3Pb$ und $C_2N_2S_3Pb.PbO$. Völckel. A. C. XLIII. 74) und das Silbersalz ($C_2N_2S_3Ag_2$. Atkinson. Chem. Soc. J. CLXXVII. 254) dargestellt wurden.

a. Zersetzung findet schon bei Einwirkung von Alkalien unter Bildung von Disulfocyanaten statt (Fleischer. A. C. CLXXXIX. 204):

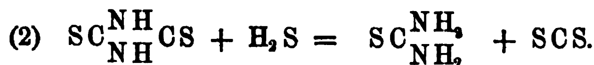


$$C_2N_2H_2S_3 = S + SC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}CS.$$

b. Die Reduction durch Jodwasserstoff führt zu Kohlendisulfid und Schwefelharnstoff, das hier als Jodwasserstoffverbindung erhalten wurde (Glutz. A. C. CLIV. 39):



$$(1)\quad C_2N_2H_2S_3 + 2JH = H_2S + J_2 + SC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}CS$$



$$(2)\quad SC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}CS + H_2S = SC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + SCS.$$

Wasserstoff in stat. nasc. führt ebenfalls Schwefelharnstoffbildung herbei (Glutz. l. c.).

In der Hitze findet Schwefelkohlenstoffabspaltung statt (Völckel. P. A. LVIII. 138; LXI, 149), vielleicht ebenfalls durch Auftreten von Schwefelwasserstoff unter vorhergehender Schwefelausscheidung bedingt.

c. Bei Einwirkung von verdünnten Säuren schreitet die Zersetzung in der Siedehitze noch weiter und lässt sich durch folgende Formel ausdrücken (Völckel. A. C. XLIII. 74):



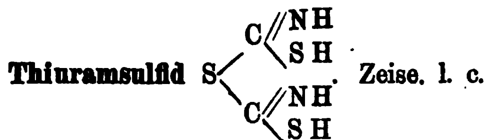
$$C_2N_2H_2S_3 + 4H_2O = S + 2H_2S + 2NH_3 + 2CO_2.$$

Beim Gebrauch von Salpeter- oder Schwefelsäure wird der auftretende Schwefel obendrein noch oxydirt, im ersten Falle zu Schwefelsäure, im letzten zu Schwefeldioxyd.

Von Chlor wird das dritte Schwefelatom als Chlorschwefel, von Silbernitrat als Schwefelsilber ausgeschieden (Völckel. l. c.), im letzteren Falle unter vorhergehender Bildung des angeführten Silbersalzes.

Sämmtliche Reactionen sind zur Constitutionsermittlung ungenügend; wohl muss die Anordnung der Atome im Moleküle mit derjenigen in Disulfocyansäure übereinstimmen, wie sich aber das dritte Schwefelatom eingeschaltet hat, bleibt unbestimmt.

III. In dritter Linie stellt sich die Körpergruppe: $(\overset{'}{R})NC\begin{matrix}S(\overset{'}{R})\\S(\overset{'}{R})\end{matrix}$, wovon einige Glieder unter dem Namen Thiuramverbindungen beschrieben wurden (Zeise. A. C. XLVII. 24; Hlasiwetz, Kachler. A. C. CLXVI. 137).



Wurde von Zeise aus Schwefelkohlenstoff und Ammon erhalten:



$$2CS_2 + 2NH_3 = S_3C_2N_2H_4 + H_2S;$$

nachdem Debus (A. C. LXXIII. 26) die Verbindung als identisch mit Schwefelcarbaminsäure aufgefasst hatte, wurde dieselbe von Hlasiwetz und Kachler (l. c.) wieder aufgefunden und der Unterschied bestimmt festgestellt. Das Thiuramsulfid verhält sich als Säure, deren Salze von der Gesammtformel $S\left(C\begin{matrix}NH\\S(M)\end{matrix}\right)_2$ einen sehr stabilen Charakter haben, das nicht Wunder nehmen kann, als die Verbindung mit Methylmercaptan verglichen wird: die Methylwasserstoffatome sind darin durch die Imidgruppe und Schwefel ersetzt.

Hiermit sind die Carbonderivate abgeschlossen, worin sich der Kohlenstoff mit zwei Affinitäten dreiatomigen Elementen angelegt hat.

III. Diejenigen Carbonderivate, worin sich der Kohlenstoff dreifach an trivalente Elemente gebunden hat, somit: $RC \equiv N$, $RC\begin{matrix} = N(\overset{'}{R}) \\ N(\overset{''}{R}) \end{matrix}$ und $RCN(\overset{''}{R})$ mit $N(\overset{''}{R})$ oben und $N(\overset{''}{R})$ unten, lassen sich wieder zweckmässig eintheilen nach der Natur der an der vierten Affinität gebundenen Gruppe.

I. In erster Linie stellen sich diejenigen Körper, worin sich der Kohlenstoff mit seiner vierten Affinität einatomigen Elementen angelegt hat:

A. Gesammtschema: NCCl.

1. Chlorcyan NCCl. Berthollet. A. C. (1) I. 35.

Physikalische Beschaffenheit.

D. 2,111 (Gay-Lussac. A. C. (2) XCV. 200) 2,124 (Regnault. „Relation, etc.") (Rechnung 2,128) Sp. 12°,66. Die Dampfspannung (F) ergiebt sich durch die Formel:

$$1.F = 6{,}7987932 - 4{,}5779773\,\alpha^{t+30} - 0{,}3863952\,\beta^{t+30}$$

(worin log. α = 1,99832; log. β = 1,9762571; Regnault. l. c.) Sm. — 18° (Serullas. A. P. (2) XXXV. 295) — 7°,4 (Regnault. l. c.). Latente Dampfwärme 8800 (pro. Mol.; Berthelot. C. r. LXXIII. 448).

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

Es entsteht aus Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Chlor (Gay-Lussac. l. c.; Würtz. C. r. XXIV. 437; Gautier. S.

C. (2) V. 403); ebenfalls vermittelst Chlor aus Persulfocyansäure (Völckel. A. C. XLIII. 74).

b. Umwandlung.

1. Durch Wasser wird es bei Anwesenheit von Alkalien in Cyanat umgewandelt (Würtz. C. r. XXIV. 437; Berthelot. l. c.); ist das so erhaltene Product dem längst bekannten identisch, kommt ihm somit die Formel OCNK zu, so ist die Einwirkung kein einfacher Umtausch, sondern eine Umwandlung folgender Art:

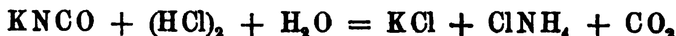


$$N \equiv CCl + K.OH = KN{:}C\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} = KNCO + ClH.$$

Bei Anwesenheit von Säuren geht die Zersetzung weiter und führt zu Kohlensäure. Berthelot bestimmte die Wärmebildung, falls die beiden Reactionen nacheinander vor sich gehen:



$$NCCl + (KOH)_2 = KNCO + KCl + H_2O;$$



$$KNCO + (HCl)_2 + H_2O = KCl + ClNH_4 + CO_2$$

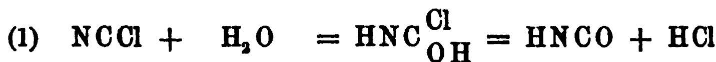
und fand daraus diejenige, welche bei folgender Umwandlung stattfindet:



$$NCCl + 2H_2O = CO_2 + NH_4Cl$$

auf 61700 Calorien.

2. Mit Methylalkohol und Wasser entsteht aus Chlorcyan Methylurethan (Ecchevarria. C. r. XXXII. 597), wohl unter vorhergehender Bildung von Cyansäure:



$$(1)\quad NCCl + H_2O = HNC\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} = HNCO + HCl$$



$$(2)\quad OCNH + H.OCH_3 = OC\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix}.$$

c. Molekularverbindungen des Chlorcyans.

In Wasser nur wenig ($^1/_{25}$) löslich, scheint das Chlorcyan keine Hydrate zu liefern. Bei Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff erhielt Würtz (C. r. XXIV. 437) eine Flüssigkeit,

deren Siedepunkt bei 20° lag und welche nur bei sehr niederer Temperatur (feste Kohlensäure und Aether) erstarrte; auch Gautier beschreibt diesen Körper (J. P. C. 45); wiewohl Naumann (B. B. III. 523) nachwies, dass sogar bei 0° die Dampfdichte sich als diejenige eines Gemenges von Chlorcyan und Blausäure ergiebt, ist, nachdem dasselbe vom Ammoniumcarbaminat gefunden wurde, die Nichtexistenz dieser Verbindung noch damit unbewiesen. In dieser Richtung sind sogar folgende Körper mit Bestimmtheit erhalten:

$NCCl.BCl_3$. Martius. A. C. CIX. 79.

Krystallinischer Körper, der durch directe Addition erhalten, in hoher Temperatur sublimirt, und sich mit Wasser in Chlorcyan, Salzsäure und Borsäure zersetzt.

$NCCl.TiCl_4$. Wöhler. A. C. LXXIII. 34, 219.

Ebenfalls krystallinisch, unter 100° flüchtig, durch Addition entstanden, zersetzt es sich mit Wasser und nimmt Ammon auf.

$NCCl.SbCl_5$. Klein. A. C. LXXIV. 85.

Hierauf lässt sich das oben Angeführte beziehen.

$(NCCl)_2Fe_2Cl_6$. Klein. l. c.

Flüssigkeit, die in der Hitze und von Wasser zersetzt wird.

$NCCl.KCl$. Langlois. A. P. (3) LXI. 480.

Die Existenz dieses Körpers wird vermuthet, weil Chlorkalium das Chlorcyan zurückzuhalten im Stande ist.

2. Bromcyan NCBr. Serullas. A. P. (2) XXXIV. 95.

Physikalische Beschaffenheit.

D. 3,607 (Rechnung 3,6745) (Bineau. A. P. (2) LXVIII. 425). Sm. 16° (Serullas. l. c.) 4° (Löwig. „Das Brom und sein Verhalten") 40° (Bineau. l. c.). Die Verschiedenheit der Angaben rührt wahrscheinlich von Dimorphie her.

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

Es entsteht vermittelst Brom aus Cyanwasserstoff (Löwig. l. c.; Gautier. J. P. C. 25). Würtz erhielt es, was wohl auf die nämliche Reaction zurückführbar ist, aus seiner Verbindung von Cyanwasserstoff und Chlorcyan vermittelst Brom (C. r. XXIV. 437).

b. Umwandlung.

Durch Wasser findet Zersetzung bei Anwesenheit von Alkalien unter Bildung von Cyankalium statt (Serullas. l. c.):



$$3\,BrCy + 3\,(H_2O) = 3\,CyH + 2\,BrH + BrO_3H$$

c. Molekularverbindungen.

Diesbezüglich sei das Hydrat angeführt, welches Serullas (l. c.) aus einer wässerigen Lösung des Körpers in der Kälte erhielt. Eine Verbindung mit Bromkalium wurde von Langlois dargestellt (A. P. (3) LXI. 480).

3. Jodcyan NCJ. Davy. Gilbert's Ann. LIV. 384.

Krystallinischer Körper, dessen Siedepunkt über 100° liegt.

Die Reduction zu Blausäure wird von schwefliger Säure (Serullas. A. P. (2) XXVII. 184) und Sulfiten (Strecker. Z. f. Ch. 68. 258), von Schwefel- und Jodwasserstoff, sogar von Salzsäure und Alkalien (Serullas. l. c.) herbeigeführt, in letzteren Fällen unter Austreten von Chlorid und jodsaurem Salze.

Eine Molekularverbindung mit Jodkalium wurde wahrscheinlich von Liebig (Gmelin. 4. Aufl. IV. 501) schon erhalten; Langlois gab derselben die Formel: $JCy.JK$ (Sm. 90°. A. P. (3) LX. 220), und beobachtete die grösste Zersetzungsfähigkeit, wodurch schon an und für sich, leichter durch Aether, das Jodcyan sich in Freiheit setzt, während Wasser Jodkalium entzieht. Ein zweiter Körper ($JK.4\,JCy.4\,H_2O$. Sm. 120—130°) wurde in ätherischer Lösung beim Ausschütteln vom Wasser erhalten, worin

die erstangeführte Verbindung enthalten war. Den meist verschiedenen Reagentien gegenüber verhalten sich diese Körper als Gemenge, geben z. B. mit schwefliger Säure Cyanwasserstoff, mit Silber-, Blei- und Quecksilbersalzen Jodmetalle.

4. Cyankalium NCK.

Regulär krystallisirender Körper. S. 1,52 (Bödeker).

a. Bildung.

1. Das Cyankalium entsteht direct aus Kohlenstoff, Stickstoff und Kalium; so ist es Product der Einwirkung von Stickstoff auf Kaliumcarbonat und Kohlenstoff in hoher Temperatur (Possoz, Roussière. C. r. XXVI. 203):



$$(1)\quad CO_3K_2 + C_2 = K_2 + 3CO$$



$$(2)\quad K_2 + C_2 + N_2 = 2NCK.$$

Vielleicht ist hierauf ebenfalls die Cyankaliumbildung zurückzuführen, die beim Erhitzen von Kaliumacetat mit Salpeter und Kali beobachtet wurde (Roussin. C. r. XLVII. 875).

2. Sodann bildet sich der in Rede stehende Körper aus Cyanwasserstoff und Kali, worauf die Bildung aus Jodcyan und Kali zurückführbar ist. Die im ersten Falle auftretende Wärmemenge wurde von Berthelot auf 2960 Calorien bestimmt (C. r. LXXIII. 452).

3. Schliesslich sei die Bildung aus Kohlenoxyd und Kaliumamid erwähnt (Beilstein, Geuther. A. C. CVIII. 88):



$$OC + KNH_2 = NCK + H_2O.$$

b. Umwandlung.

1. Von den meisten Säuren, sogar von Kohlendioxyd, wird es in wässeriger Lösung unter Cyanwasserstoffbildung zersetzt.

2. Die Oxydation findet unter Bildung von Cyanat in der Hitze schon bei Anwesenheit von freiem Sauerstoff statt. Berthelot bestimmte (l. c.) die dabei auftretende Wärme auf 96200. Viele Oxyde und Salze führen bei Zusammenschmelzung die nämliche Reaction herbei (Eisen-, Kupfer-, Zink-, Blei-, Zinn-, Arsen-, Antimonoxyd, Kaliumsulfat, -chlorat und -nitrat,

Calciumhypochlorit. Siehe u. A. Rose. P. A. XC. 193; Liebig. A. C. XLI. 289).

Es sei hier bemerkt, dass, wenn die Constitution des Cyanats der Formel OCNK entspricht, bei dieser Bildung nicht eine einfache Zwischenschiebung von Sauerstoff, wie in den meisten Oxydationen, sondern eine gänzliche Umlagerung stattfindet.

Weitere Oxydation führt zu Carbonat.

3. Die Halogene, Chlor, Brom und Jod verwandeln die Kaliumverbindung in die entsprechenden Halogenderivate (Liebig. Gmelin. 4. Aufl. IV. 501; Langlois. A. P. (3) LX. 220; LXI. 480), dabei wurden die früher angeführten Molekularverbindungen letzterer mit Chlor-, Brom- und Jodkalium erhalten. Berthelot bestimmte (C. r. LXXIII. 458) die bei Einwirkung von Brom und Jod auf Cyankalium vor sich gehende Wärmebildung auf resp. 35400 und 6400, wenn dabei Brom- und Jodcyan in fester Form sich ausscheiden.

4. Wasser zersetzt in der Hitze das Cyankalium unter Formiatbildung:



$$KCN + 2H_2O = O_2CKH + NH_3.$$

Berthelot fand die Wärmebildung dabei auf 8500; beim Gebrauch von Wasserdampf 19000 Cal. (l. c.).

5. Die Zersetzung mit Jodstickstoff wurde von Millon ohne bestimmte Ergebnisse studirt (A. P. (3) LXIX. 78).

Von den übrigen Cyanverbindungen einatomiger Metalle sei nur das **Cyansilber** seines eigenthümlichen Verhaltens wegen eingehender angeführt:

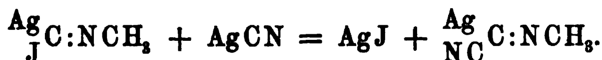
1. In erster Linie ist die Bildung des Methylcarbylamins bei Einwirkung von Jodmethyl auf Cyansilber (Gautier. A. P. (4) XVII. 203) auffällig, weil sich aus der Umwandlung des ersteren in Methylamin ergiebt, dass die Methylgruppe dem Kohlenstoff anhaftet und also, falls die Bildung in einfachem Umtausch von Silber und Methyl seinen Grund hat, auch das Cyansilber als CNAg zu betrachten ist. Aehnliche Betrachtungen führten Gautier zum Versuch das Cyansilber mit

Schwefelwasserstoff zu zersetzen und die dabei entstehende Wasserstoffverbindung (vielleicht CNH) mit dem Cyanwasserstoff zu vergleichen; daraus ergab sich jedoch Identität beider. Es sei hierzu bemerkt, dass die Einwirkung von Jodmethyl auf Cyansilber nicht nothwendig einfacher Umtausch sein muss, sondern auch in folgender Weise vor sich gehen kann:



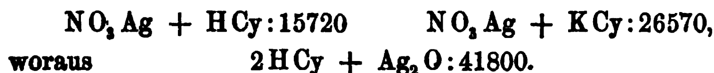
$$AgC:N + JCH_3 = {}^{Ag}_{J}C:NCH_3 = AgJ + C:NCH_3.$$

Die Doppelverbindung, welche Gautier gleichzeitig erhielt und welche der Zusammensetzung nach Carbylamincyansilber war, ist dann vielleicht folgenderweise aufzufassen:



$${}^{Ag}_{J}C:NCH_3 + AgCN = AgJ + {}^{Ag}_{NC}C:NCH_3.$$

2. In zweiter Linie stellt sich als ein eigenthümliches Verhalten die Stabilität des Cyansilbers; während Cyankalium schon von Kohlendioxyd in wässeriger Lösung zersetzt wird, widersteht dieser Körper sogar der Einwirkung der Salpetersäure. Dass dies nicht etwa den eigenthümlichen Lösungsverhältnissen zuzuschreiben ist, wird durch die Zersetzbarkeit, z. B. des Silbercarbonats Säuren gegenüber, bewiesen. Thermisch wurde dies eigenthümliche Verhalten in der hohen Bildungswärme des Cyansilbers wiedergefunden; nach Berthelot (C. r. LXXVII. 388) ist:



$NO_3Ag + HCy:15720$ $\quad$ $NO_3Ag + KCy:26570$,

woraus $2HCy + Ag_2O:41800$.

Dieses kräftige Zurückhalten des Silbers durch die Cyangruppe ist eine Stütze für die oben ausgesprochene Ansicht, dass Jodmethyl dem Silbercyanid nicht sofort das Metall entzieht.

3. Schliesslich sei noch der Leichtigkeit Erwähnung gethan, womit sich Cyansilber mit Cyankalium und -natrium verbindet; die dabei eintretende Wärmewirkung ist sogar bedeutend, und wurde für den ersten Fall von Berthelot (l. c.) auf 5600 beim Eintragen eines Moleküls Cyansilber in die wässerige Lösung der entsprechenden Cyankaliummenge bestimmt. Das Silber

lässt sich hieraus durch die gewöhnlichen Reagentien (Chlorverbindungen, Schwefelwasserstoff z. B.) nicht mehr ausscheiden. Hieran schliesst sich die schon erwähnte Verbindung mit dem Methylcarbylamin (Gautier. C. r. LXIII. 924; LXV. 468, 901); bei Zusatz von Cyankalium wird daraus letztgenannter Körper verdrängt, während sich das Silbercyanid dem Cyankalium anlegt.

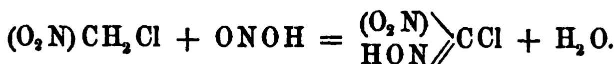
Betrachtung der bis jetzt angeführten Körper von der Gesammtformel: $NC\overset{'}{(R)}$.

Die Natur des Kohlenstoffatoms hat sich durch die dreifache Bindung an Stickstoff gänzlich geändert und einen bestimmt negativen Charakter erhalten. Das Wasserstoffderivat des Cyans ist eine schwache Säure, wie Nitromethan, indem sich der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff leicht durch positive Elemente, Metalle, ersetzen lässt; die Verbindungen des Cyans mit negativen Elementen zeigen dadurch ebenfalls ein eigenthümliches Verhalten und stellen sich in dieser Hinsicht dem früher beschriebenen Chlor-, Brom- und Jodkohlenstoff zur Seite; wie diese tauschen sie leicht die Halogene um, wozu Alkalien, Wasser sogar in einzelnen Fällen an und für sich, genügen. Dieser Umtausch bewirkt nicht immer Substitution des Halogens durch die Hydroxylgruppe, sondern öfters durch Wasserstoff, wie beim Zersetzen von Bromcyan, schärfer noch bei demjenigen von Jodcyan hervortrat, das durch Alkalien, sogar durch Salzsäure, in Cyanwasserstoff umgewandelt wird, ein Verhalten, das ganz an die Umbildung von Jodkohlenstoff in Jodoform erinnert. Schliesslich sei noch angeführt, dass Chlor im Jodcyan Jod nicht auszutreiben vermag (Serullas. A. P. (2) XXVII. 194), geradeso als wäre das Jod im ersten Falle an ein negatives Element, wie in der Jodsäure, gebunden.

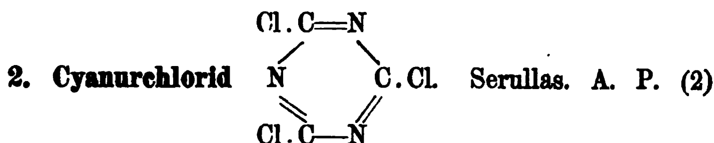
B. Gesammtschema: $\begin{matrix}\overset{'}{(R)}N\diagdown \\ \overset{''}{(R)}N\diagup\end{matrix}CCl$.

1. Chlornitrolsäure $\begin{matrix}(HO)N\diagdown \\ (O_2)N\diagup\end{matrix}CCl$. Tscherniak. B. B. VIII. 607.

Wurde nur beiläufig als Reactionsproduct bei der Einwirkung von Chlornitromethan auf salpetrige Säure erwähnt:



$$(O_2N)CH_2Cl + ONOH = \begin{matrix}(O_2N)\\ HON\end{matrix}\!\!>CCl + H_2O.$$



2. Cyanurchlorid $\begin{matrix} Cl.C{=}N \\ N \quad C.Cl \\ Cl.C{-}N \end{matrix}$ Serullas. A. P. (2) XXXV. 291. 337. XXXVIII. 370.

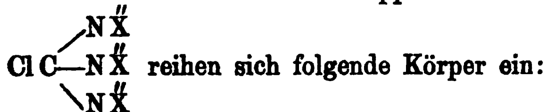
D. 6,35 (Rechnung 6,385) (Bineau. A. P. (2) LXVIII. 424). S. 1,32. Sm. 140°. Sp. 190° (Serullas).

Bildet sich durch Polymerisation aus Chlorcyan unter gewöhnlichen Umständen; Wärme erleichtert diese Umwandlung; so erhielt Klein beim Erhitzen der früher angeführten Verbindung von Chlorcyan und Eisenchlorid festes Chlorcyan (l. c.), auch die Anwesenheit der freien Halogene scheint dasselbe herbeizuführen: Würtz erhielt aus seinem Chlorcyanwasserstoff, also aus Chlorcyan und Cyanwasserstoff durch Chlor (C. r. XXIV. 437) oder Brom, Serullas (A. P. (2) XXXVIII. 330) und Gautier (J. P. C. 45) aus Cyanwasserstoff vermittelst Chlor, Naumann schliesslich (B. B. III. 523) sofort aus Chlorcyan und Chlor das feste Polymerisationsproduct.

3. Cyanurbromid $(BrCN)_3$. Eghis. B. B. III. 159.

Sm. 300°. Nicht unzersetzt flüchtiger Körper, der in der Wärme durch Polymerisation des Bromcyans entsteht. Es verdient bemerkt zu werden, dass Serullas (A. P. (2) XXXVIII. 370) bei Einwirkung von Brom auf Cyanwasserstoff schon ein festes Product, anscheinend wohl Cyanurbromid, beobachtet hat.

C. In eine dritte Gruppe von der Gesammtformel:



$ClC\begin{matrix} {\diagup}N\overset{''}{X} \\ {-}N\overset{''}{X} \\ {\diagdown}N\overset{''}{X}\end{matrix}$ reihen sich folgende Körper ein:

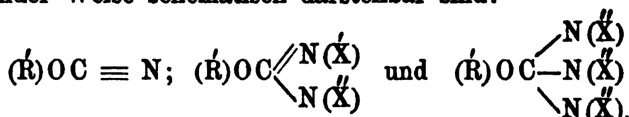
Bromnitroform $BrC(NO_2)_3$. Schischkoff. A. C. CXIX. 247.

Sm. 12°. Körper, der sich aus Nitroform und Brom im Sonnenlichte bildet.

Metallderivate des Nitroforms.

Unter Einfluss der Nitrogruppen hat der Kohlenstoff im Nitroform, wie im Nitromethan eine ausgeprägte Neigung, sich Metallen anzulegen, wodurch sich erstgenannter Körper als Säure verhält. Das Natrium-, Kalium-, Silbersalz u. s. w. $(M.C(NO_2)_3)$ wurden von Schischkoff dargestellt (l. c.).

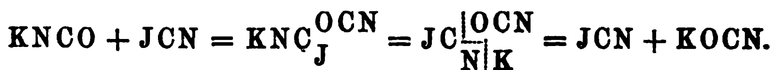
II. In zweiter Linie stellen sich die Verbindungen, worin der Kohlenstoff, ausser der dreifachen Bindung an trivalente Atome, sich zweiatomigen Elementen, somit Sauerstoff oder Schwefel, angelegt hat. Die früher gewählte Eintheilung führt hier wieder zur Trennung dreier natürlichen Gruppen, die in folgender Weise schematisch darstellbar sind:



A. Zuerst also: Körper von der Gesammtformel: $(\overset{'}{R})OC \equiv N$.

Kaliumisocyanat NCOK. Bannow. B. B. IV. 253.

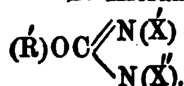
Vielleicht ist obige Constitution einem Körper zuzuzählen, der bei Einwirkung von Kali auf Chlorcyan in concentrirter Lösung erhalten wurde und von dem gewöhnlichen Cyanat verschieden war; auch wurde letzteres bei Anwesenheit einer kleinen Menge Jodcyan in den isomeren Körper übergeführt, vielleicht folgendem Vorgang gemäss:

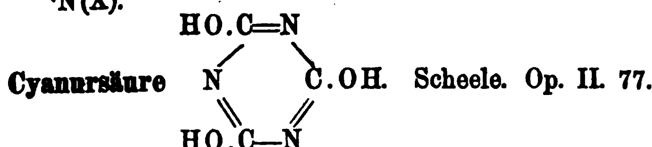


Beim Vergleich von Methyl- und Cyanwasserstoff ($H_3C.H$ und $NC.H$) einerseits und von Methylalkohol und diesem Körper ($H_3C.OH$ und $NC.OH$) andererseits hat der Säurecharakter des letzteren eine Bedeutung: wie im ersten Falle der Stickstoff seine Fähigkeit, sich Metallen anzulegen (Metallamide), dem Kohlenstoffe, woran er dreifach gebunden ist,

mittheilt, steigert sich unter demselben Einflusse die schon im Methylalkohol vorhandene Ersetzbarkeit des Hydroxylwasserstoffs, indem jetzt der Kohlenstoff seine durch Stickstoff geänderte Natur dem Sauerstoff überträgt.

B. Hieran reiht sich die Gruppe von der Gesammtformel:





Cyanursäure Scheele. Op. II. 77.

Physikalische Beschaffenheit.

Fester Körper: S. 1,768 bei 0°; 2,5 bei 19°; 2,228 bei 24°; 1,715 bei 48°, hat also ein Dichtigkeitsmaximum (Troost, Hautefeuille. C. r. LXIX. 48). K. (aus Salpeter- oder Salzsäure krystallisirt) quadratisch: a:b = 1:0,6228 (Voit in Weltzien's Abhandlung A. C. CXXXII. 222). Aus der Lösung in Wasser (das in der Kälte $\frac{1}{40}$ davon aufnimmt) krystallisirt er als: $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$. K. Monoklin: Hauptaxe: Klinod.: Orthod. = 1:0,7526:0,5728; Winkel der beiden ersteren: 73°48′ (Schabus. „Best. der Krystallgestalt." 142), nach Keferstein 73°52′ (P. A. XCIX. 275). Siehe auch Voit. l. c.

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

1. In erster Linie stellt sich hier die Polymerisation der Cyansäure, die zwar an und für sich Cyamelid bildend, doch unter bestimmten Umständen in die Cyanursäure sich umwandelt; hohe Temperatur oder Anwesenheit von Basen ist hierbei vielleicht entscheidend:

a. Polymerisation der Cyansäure bei Zersetzung der Cyanate. Dieselbe findet unter Cyanursäurebildung statt, wenn Kaliumcyanat mit Essig- oder Salpetersäure behandelt wird (Liebig. A. C. X. 1).

b. Polymerisation der durch unterchlorige Säure aus Cyan-

wasserstoff gebildeten Cyansäure. Hierbei erhielt Balard Cyanursäure (Gerhardt. I. 386).

c. Polymerisation der aus Harnstoff gebildeten Cyansäure. Schon durch Hitze allein spaltet sich der Harnstoff theilweise in Ammon und Cyansäure, welche letztere unter diesen Umständen Cyanursäure bildet (Wöhler. P. A. XV. 622); Körper, welche das Ammon zu binden vermögen, erleichtern diese Umwandlung, so zersetzt sich die Salzsäure- (De Vry. A. C. LXI. 249), die Salpetersäure- (Pelouze. A. P. (3) VI. 63; Wiedemann. P. A. LXXIV. 67) und die Phosphorsäureverbindung des Harnstoffs (Weltzien. A. C. CVII. 219; Schmelzer, Birnbaum. Z. f. Ch. 1869. 206) in der nämlichen Weise, letztere schon beim Sieden der Lösung, das Gleiche bewirkt Chlor (Würtz. C. r. XXIV. 436) und Phosphorpentoxyd (Weltzien. l. c.), letzteres schon bei gewöhnlicher Temperatur.

d. Polymerisation der aus Biuret gebildeten Cyansäure. Beim einfachen Erhitzen des genannten Körpers erhielt Finkh Cyanursäure (A. C. CXXIV. 331).

2. Das Cyamelid wandelt sich beim anhaltenden Kochen mit Schwefelsäure (Weltzien. A. C. CXXXII. 222) oder Kali (Troost, Hautefeuille. l. c.) in Cyanursäure um; hierbei findet, ganz wie beim Zusammenbringen von Blausuäre und Wasser, unter Wärmeaufnahme (76 Cal. pro Gramm) Volumverkleinerung statt (Troost, Hautefeuille).

3. Das Carbonyldicarbamid führt bei der Zersetzung durch Hitze, beim Kochen mit verdünnten Alkalien und Säuren, bei Einwirkung von Kohlenoxychlorid ebenfalls zur Bildung von Cyanursäure; dieselbe Umsetzung erleidet das Carbonyldibiuret unter diesen Umständen (Schmidt. J. P. V. 39).

4. Das Cyanurchlorid bildet beim Erhitzen mit Wasser, Säuren und Alkalien ebenfalls Cyanursäure (Serullas. A. P. (2) XXXVIII. 379), ähnlich verhält sich das Bromid (Eghis. B. B. III. 159).

b. Umwandlung.

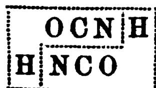
1. Durch Hitze wird die Cyanursäure in Cyansäure zurückverwandelt (Liebig, Wöhler. P. A. XX. 383).

2. Anhaltendes Kochen mit concentrirten Säuren führt dieselbe Zersetzung herbei, indem Kohlendioxyd und Ammon als weitere Producte auftreten (Liebig, Wöhler. l. c.).

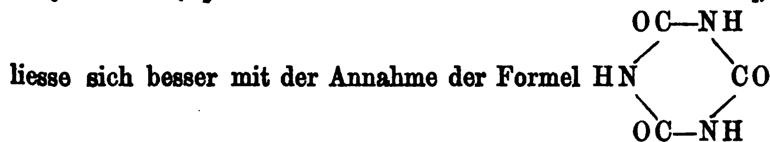
3. Die unterchlorige Säure verbrennt die Cyanursäure zu Stickstoff und Kohlendioxyd unter einer Wärmebildung von 1940 Cal. pro Gramm (Troost, Hautefeuille. C. r. LXIX. 202).

4. Pentachlorphosphor führt sie in Cyanurchlorid über (Schiff. A. C. CVI. 116; Beilstein. A. C. CXVI. 357).

Wenn der Cyanursäure obige Formel, die erst im Nachfolgenden ihre Begründung finden kann, beigelegt wird, so muss bei Ueberführung der Cyansäure in dieselbe zuerst eine Umwandlung von OCNH in NCOH stattfinden, was ein in folgender Weise vor sich gehender Wasserstoffaustausch zwischen zwei Molekülen Cyansäure in sich schliesst:



, wobei vielleicht die Temperatur eine Rolle spielt, während bei Oxydation des Cyanwasserstoffs sofort das isomere NCOH sich bilden könne. Das Entstehen der Cyanursäure aus Carbonyldicarbamid ($H_2N.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2$) und Carbonyldibiuret ($H_2N.CO.NH.CO.NH.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2$)



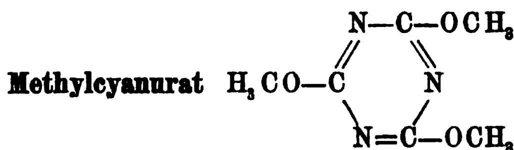
für Cyanursäure in Einklang bringen, wenn eine vorhergehende Bildung von Cyansäure ausgeschlossen wäre.

Salze der Cyanursäure.

Die Ersetzbarkeit des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle hier wie bei der Isocyansäure durch Bindung des Kohlenstoffs an Stickstoff bedingt, ertheilt diesem Körper den Charakter

einer dreibasischen Säure, womit die Existenz dreier Salzreihen ($C_3N_3O_3M_3$, $C_3N_3O_3M_2H$ und $C_3N_3O_3MH_2$) einerseits, diejenige mehrerer Doppelsalze ($C_3N_3O_3M_2'M''$, u. s. w.) andererseits in Einklang steht; diesbezüglich sei auf die Abhandlungen von Liebig (A. C. XXVI. 121) und Wöhler (A. C. LXII. 241) verwiesen; auch war es hier, wie beim Methylaldehyd, die Zusammensetzung der festen Derivate, die zur Annahme derjenigen Molekulargrösse führte, welche nachher in anderer Weise festgestellt wurde. Merkwürdig bleibt immerhin das bei einzelnen Salzen beobachtete leichte Zerfallen der Cyanurkette, so die Bildung des Chlorcyans (ClCN) bei Einwirkung des Pentachlorphosphors (Beilstein. A. C. CXVI. 357), diejenige des Kohlendioxids und Ammons aus dem Kaliumsalz bei Electrolyse (Schlagdenhauffen. J. Pharm. (3) XLIV. 100), und diejenige des Harnstoffs, der Blausäure und des Ammons bei Reduction des Bleisalzes (Wöhler. l. c.).

Schliesslich sei erwähnt, dass Weltzien wahrscheinlich eine Verbindung von Cyanursäure und Harnstoff bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf letzteres erhielt (A. C. CVII. 219), während Liebig (A. C. X. 32) als Cyanilsäure einen der Cyanursäure gleich zusammengesetzten Körper beschrieb, der, ebenfalls mit zwei Molekülen Wasser krystallisirend, schon durch Sieden seiner Lösung in die eigentliche Cyanursäure übergeführt wurde.



Das isocyansaure Methyl ($NCOCH_3$), wie Hofmann und Oelshausen (B. B. III. 269) es durch Chlorcyan aus Kaliummethylat zu erhalten versuchten, wandelt sich sofort, wie der hohe Schmelzpunkt ergibt (132°), in den polymeren Körper um; beim Sieden (160°—170°) findet eine zweite Zersetzung statt, die zum isomeren

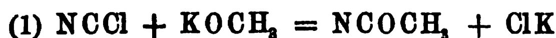
$H_3C.N—CO$

$OC \quad N.CH_3$ führt. Während anfangs Kali unter Bildung

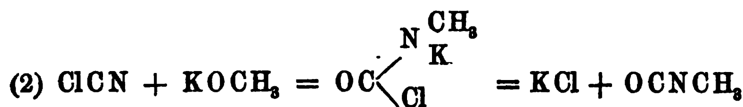
$H_3C.N—CO$

von Cyanursäure und Methylalkohol einwirkt, findet im Destillat dabei Umwandlung in Methylamin und Kohlendioxyd statt. Wohl deshalb erhielt auch Würtz (A. P. (3) XLII. 43) beim Erhitzen von Kaliumcyanurat und methylsulfonsaurem Kali nicht das Cyanurat, sondern sein Isomeres. (Siehe auch Cloëz. C. r. LXX. 1172.)

Die Bildung der Cyanursäure in obiger Weise scheint für deren Constitution wohl am meisten bestimmend. Wo die Einwirkung von Kaliummethylat auf Chlorcyan in zwei Richtungen vor sich gehen konnte:



$$(1)\ NCCl + KOCH_3 = NCOCH_3 + ClK$$



$$(2)\ ClCN + KOCH_3 = OC{<}^{N{<}^{CH_3}_{K}}_{Cl} = KCl + OCNCH_3$$

wird einerseits durch die schwierige Aufhebung einer Sauerstoffmethylbindung, andererseits durch die Bekanntheit des Körpers $OCNCH_3$ mit seiner durch Zersetzung an Stickstoff gebunden hervortretenden Methylgruppe, die zweite Möglichkeit ausgeschlossen. Dass die Polymerisation ohne Verschiebung des Methyls (und Anlegen desselben an Stickstoff) stattgefunden hat, wird wahrscheinlich aus dessen Auftreten als Methylalkohol auch nach dem genannten Vorgang; dieser führt also (der Dampfdichte des Aethylderivates gemäss) zu der Ver-

$N{=}C.OCH_3$

bindung: $H_3CO.C \quad N$. Die Zersetzung schliesslich

$N—C.OCH_3$

durch Kali unter Abspaltung der Methylgruppen lässt sich am einfachsten durch Annahme der Bildung eines Salzes der Säure



deuten; dieselbe ist die Cyanursäure. Die Umwandlung in das isomere Esterderivat, wobei sich die Methylgruppen nothwendig dem Stickstoff anlegen, wie auch deren nachheriges Auftreten als Methylamin ergibt, kann entweder die Bildung eines Körpers: $H_3C.N—CO$, OC, $N.CH_3$, $H_3C.N—CO$ oder diejenige



eines gleich zusammengesetzten: H_3CNC-O, O, $CNCH_3$, $H_3CNC—O$ herbeiführen,



wobei die Annahme vom ungeänderten Kohlenstickstoffkern ersteren bevorzugt, und das gänzliche Zerfallen in Methylamin und Kohlensäure eine Erklärung gibt: bekanntlich wird Methylamin ($H_3C.NH_2$) vom Kali nicht, Formamid $\left(\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}C.NH_2\right)$ davon wohl unter Trennung von Kohlenstoff und Stickstoff angegriffen, während dieselbe bei Methylcyanat ($H_3C.N.CO$) demgemäss gerade zwischen dem sauerstofftragenden Kohlenstoff und Stickstoff stattfindet, als wäre die Bindung an negativen Stickstoff durch Bindung an negativen Sauerstoff gelindert.

An diese Sauerstoffderivate schliessen sich diejenigen des Schwefels, in erster Linie also: A. Körper von der Gesammtformel: $(\acute{R})SC \equiv N$.

1. NCSH. **Rhodanwasserstoffsäure** (Winterl. 1790. Neues allg. J. v. Gehlen. II. 460).

Physikalische Beschaffenheit.

Sm. — 10°. Sp. 102°,5 (Vogel, Schweigger's Ann. XXIII. 30). In Wasser reichlich löslich hat die 12,7 % haltige Lösung ein S. 1,04 bei 17° (Hermes. J. P. XCVII. 465).

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

1. Blausäure scheint unter Umständen Schwefel aufnehmen zu können; wird sie mit Schwefelwasserstoff der Luft ausgesetzt, so erfolgt Rhodanwasserstoffbildung (Würtz. Dict.). Schwefel in Schwefelammon bewirkt die gleiche Umwandlung (Liebig. A. C. LXI. 126). Leichter noch als Cyanwasserstoff nehmen Cyanmetalle Schwefel auf, entziehen denselben sogar Polysulfüren. So bildet sich Rhodankalium aus Schwefel und Cyankalium beim Zusammenschmelzen (Babcock. Chem. News. XIV. 100) oder beim Kochen mit Wasser (Porret. P. T. 1814. 527; Skey. Chem. News. XXVII. 179; Löwe. J. P. LX. 478); mehrfach Schwefelkalium thut in diesem Falle dasselbe (Porret. l. c.).

2. a. In zweiter Linie stellt sich die allmälige Zersetzung der Schwefelcarbaminsäure. Während dieselbe beim Erhitzen wie das Sauerstoffderivat zerfällt: $SC\frac{|NH_2}{S|H}$ tritt bei allmäliger Zersetzung ein zweiter Vorgang in den Vordergrund, der zur Rhodanwasserstoffbildung führt: $HSC\frac{N|H_2}{|S}$ (Debus. A. C. LXXIII. 26; Mulder. A. C. CLXVIII. 228; Fleischer. B. B. IX. 439). Auch die Salze dieser Säure zersetzen sich in derselben Weise, besonders wenn das Austreten von Schwefelwasserstoff durch Alkalien gefördert wird.

b. Wo sich die Schwefelcarbaminsäure aus Schwefelkohlenstoff und Ammon bildet, ist das Auftreten des Rhodanwasserstoffs beim Zusammenerhitzen der letzten Agentien auf obige Bildungsweise zurückführbar (Millon. J. Pharm. (3) XXXVIII. 401; Pierre, Jeannel. C. r. LXXX. 1311; Berthelot. A. C. CXLVIII. 266; Hartogh Heys. Arch. Neêrl. V. 240):



$$SCS + NH_3 = SC\frac{NH_2}{SH} = H_2S + NCSH.$$

c. Hier reihen sich auch die Bildungsweisen des Rhodanwasserstoffs an, wobei Körper durch Erhitzen unter Abspaltung

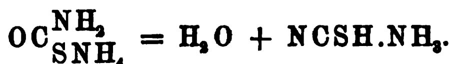
von Schwefelkohlenstoff und Ammon zerfallen, wie Hydranzothin (Debus. A. C. LXXIII. 26), Thiuramsulfid (Zeise. A. C. XLVII. 24) und Persulfocyansäure (Völckel. A. C. XLIII. 74).

d. Schliesslich lässt sich auf vorübergehende Bildung von Schwefelcarbaminsäure die Umwandlung des Ammoniumthiocarbonats in Rhodanwasserstoff beim Erhitzen zurückführen (Gélis. J. Pharm. (3) XXXIX. 95):



$$SC{}^{SNH_4}_{SNH_4} = SH_2 + SC{}^{NH_2}_{SNH_4} = H_4NSH + SC{}^{NH_2}_{SH}$$

3. Das halbgeschwefelte Ammoniumcarbonat, auch der Umwandlung in Harnstoff fähig, kann sich unter Umständen unter Bildung von Rhodanwasserstoff zersetzen (Berthelot. A. C. CXLVIII. 266):



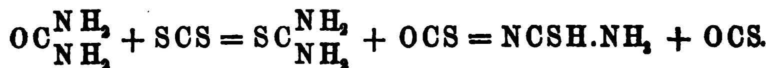
$$OC{}^{NH_2}_{SNH_4} = H_2O + NCSH.NH_3.$$

Dieses Zerfallen stellt sich ganz dem der Schwefelcarbaminsäure an die Seite:



$$HSC{}^{N|H_2}_{|S} \text{ und } HSC{}^{N|H_2}_{|O}.$$

4. Der Schwefelharnstoff verwandelt sich beim Erhitzen (160°—170°) (Volhardt. B. B. VII. 92), sowie bei Einwirkung von salpetriger Säure (Claus. B. B. IV. 145; VI. 726) in Rhodanwasserstoff, oder vielmehr in dessen Ammoniaksalz. Wahrscheinlich lässt sich hierauf die Bildung von Rhodanwasserstoff beim Erhitzen von Kohlendisulfid und Harnstoff zurückführen, da Zwischenbildung von Schwefelharnstoff hierbei stattfinden kann (Fleury. A. C. CXXIII. 144; Ladenburg. B. B. I. 273):



$$OC{}^{NH_2}_{NH_2} + SCS = SC{}^{NH_2}_{NH_2} + OCS = NCSH.NH_3 + OCS.$$

5. Die Disulfocyansäure und ihre Salze verwandeln sich beim Erhitzen in die entsprechenden Rhodanderivate (Fleischer. A. C. CLXXIX. 204). Wo im vierten Falle aus dem zunächst

zu erwartenden Körper SCNH durch Einwirkung zweier Moleküle: $\begin{array}{l} SCN|H \\ H|NCS \end{array}$ den wirklich auftretenden NCSH sich bildet, findet im zweiten Falle eine ganz ähnliche Umwandlung im Doppelmolekül, Dicyansäure, selbst statt: $\begin{array}{l} SC-N|H \\ H|N-CS \end{array}$.

b. Umwandlung.

1. Schon an und für sich erleidet die Rhodanwasserstoffsäure eine Umwandlung (Hermes. J. P. XCVII. 485), welche bei Anwesenheit von Säuren bestimmt unter Bildung von Cyanwasserstoff und Persulfocyansäure vor sich geht, wobei ersterer theilweise in Ameisensäure und Ammoniak zerfällt (Wöhler, Gilbert's Ann. LXIX. 271; Liebig. A. C. X. 8; Völckel. A. C. XLIII. 74):



$$3(NCSH) = N_2C_2S_3H_2 + NCH;$$

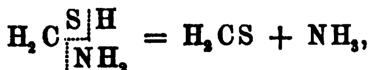
vielleicht ist die sich hierbei in erster Linie bildende Disulfocyansäure im Stande, einem dritten Molekül Rhodanwasserstoff seinen Schwefel zu entziehen.

2. Reduction. Wasserstoff in stat. nasc. legt sich einerseits zwischen Schwefel und Kohlenstoff, wodurch eine sofortige Spaltung in Schwefelwasserstoff und Blausäure erfolgt; letztere führt bei fortschreitender Reduction zu Methylaminbildung (Merz, Weith. Z. f. Chem. 1868. 609; Hofmann. B. B. I. 179):



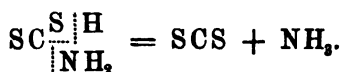
$$NCSH + H_2 = NCH + HSH.$$

Andererseits legt sich der Wasserstoff zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, wohl unter Bildung von Producten: $HNC\begin{smallmatrix} SH \\ H \end{smallmatrix}$ und $H_2NC\begin{smallmatrix} SH \\ H_2 \end{smallmatrix}$; im letzteren findet aber die Amidgruppe im Sulfhydril das Fehlende, um als Ammon auszutreten:



$$H_2C\begin{array}{l} S|H \\ |NH_2 \end{array} = H_2CS + NH_3,$$

eine Zersetzung, ganz derjenigen der Thiocarbaminsäure entsprechend:

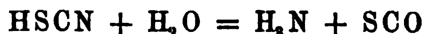


$$SC\frac{S|H}{|NH_2} = SCS + NH_3.$$

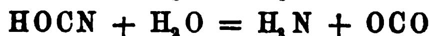
Wirklich wurden Methylensulfid und Ammoniak von Hofmann als Reductionsproducte beobachtet (l. c.).

3. Oxydation. In saurer Lösung entziehen Oxydationsmittel dem Rhodanwasserstoff mit grösster Leichtigkeit Schwefel, wodurch einerseits Blausäure, andererseits Schwefelsäure entsteht. Kaliumpermanganat wurde hierzu von Péan de St. Giles (C. r. XLVI. 624) und Mulder (B. B. VII. 1636) benutzt; Chromsäure, Mangan- und Bleiperoxyd von Hadow (Chem. Soc. J. XI. 174); Salpetersäure und Chlor von Porret (l. c.; auch von Hadow). Eben durch dieses leichte Austreten des Schwefels gewinnt die Annahme, dass Disulfocyansäure denselben dem Rhodanwasserstoff zur Bildung von Persulfocyansäure zu entziehen vermag, an Wahrscheinlichkeit.

4. Zersetzung durch Wasser. In erster Linie bildet sich hier bei mässiger Einwirkung (Behandlung von Rhodankalium mit Schwefelsäure) Kohlenoxysulfid (Thann. A. C. Suppl. V. 236; siehe auch Letts. B. B. V. 669 und Kekulé. B. B. VI. 110). Wiewohl, falls nur die rohe Formel in Betracht gezogen wird, diese Umwandlung derjenigen der Cyansäure in Kohlendioxyd und Ammon ähnlich ist:

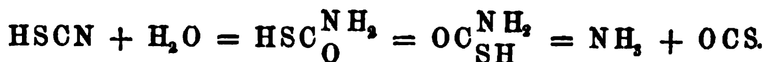


$$HSCN + H_2O = H_3N + SCO$$



$$HOCN + H_2O = H_3N + OCO$$

muss beim Unterschied zwischen Atomverkettung in Rhodanwasserstoff (HSCN) und Cyansäure (HNCO) entweder vorhergehende Umwandlung im ersten Falle oder eine andere Einwirkungsweise von Wasser unter Zwischenbildung von Oxysulfocarbaminsäure angenommen werden, wie sie folgende Formel veranschaulicht:



$$HSCN + H_2O = HSC{}^{NH_2}_{O} = OC{}^{NH_2}_{SH} = NH_3 + OCS.$$

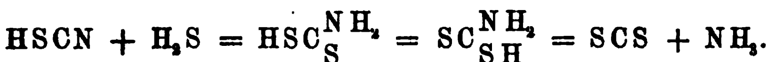
Die Bildung von Schwefelwasserstoff in der nämlichen Reaction, sowie die Entwicklung der Kohlensäure rührt vom weiteren Zerfallen des Kohlenoxysulfids her:



$$OCS + H_2O = OCO + H_2S.$$

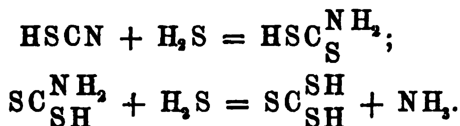
Dadurch wird sodann eine andere Umwandlung des noch vorhandenen Rhodanwasserstoffs veranlasst:

5. Zersetzung durch Schwefelwasserstoff. Ganz wie Wasser in erster Linie Kohlenoxysulfid zu bilden vermag, scheint das geschwefelte Wasser Bildung von Kohlendisulfid zu veranlassen, vielleicht wieder unter vorhergehendem Auftreten von geschwefelter Carbaminsäure (Völckel. P. A. LVIII. 135):



$$HSCN + H_2S = HSC{}^{NH_2}_{S} = SC{}^{NH_2}_{SH} = SCS + NH_3.$$

Hier findet sogar diese Annahme eine Stütze in der Thatsache, dass von verschiedenen Seiten die Bildung der Thiocarbonsäure, also vorübergehend der Thiocarbaminsäure unter Einwirkung von Schwefel- auf Rhodanwasserstoff beobachtet wurde (beim Erhitzen des Rhodanammoniums entsteht u. A. trisulfocarbonsaures Ammon. Delitsch. J. P. IX. 1; Volhardt. J. P. IX. 6; Claus. A. C. CLXXIX. 112, 148):



$$HSCN + H_2S = HSC{}^{NH_2}_{S};$$

$$SC{}^{NH_2}_{SH} + H_2S = SC{}^{SH}_{SH} + NH_3.$$

Salze des Rhodanwasserstoffs.

Diesbezüglich sei nur das Hauptsächliche angeführt. Beim Vergleich von H_3CH und NCH einerseits, H_3COH und $NCOH$, H_3CSH und $NCSH$ andererseits lässt sich erwarten, dass der Stickstoff seine Fähigkeit, sich Metallen anzulegen, die er in der Blausäure dem Kohlenstoff mittheilt, die in der Isocyansäure von diesem auf den Sauerstoff übertragen wurde, im Rhodanwasserstoff den Schwefel in erhöhtem Grade befähigen wird, Metalle zu binden; wirklich verhält sich auch dieser Körper

dem Mercaptan gegenüber als eine stärkere Säure, hat aber eine Eigenthümlichkeit beibehalten, die theilweise wenigstens vom Schwefel herrührend, im Methylalkohol z. B. fehlt, und zwar diejenige, seine Wasserstoffatome leichter mit Schwer-, als mit Leichtmetallen auszutauschen, eine Eigenthümlichkeit, welche wesentlich die Wasserstoffatome in deren Schwefelverbindung (H_2S) von denjenigen in deren Sauerstoffverbindung (H_2O) unterscheidet. Wie das Quecksilbermercaptid sein Metall fester zurückhält, als die entsprechende Natriumverbindung, verhält sich auch das Quecksilberrhodanid dem Natriumsalz gegenüber. Es sind Beispiele des allgemeinen Satzes, dass im complicirten Molekül jedes Atom in erster Linie die Eigenthümlichkeiten beibehält, die dasselbe in den einfachen Verbindungen charakterisiren, dass dieselben jedoch in zweiter Linie von denjenigen der an dasselbe gebundenen Atome beeinflusst werden, und zwar in der Weise, dass es zum Theil die Natur davon übernimmt, als gelte es eine Bewegung, die durch fortwährendes Zusammenstossen übertragen wird.

Eine zweite Eigenthümlichkeit, deren Erklärung nicht so nahe liegt, ist die Fähigkeit der Rhodanwasserstoffsäure, Doppelsalze und sogar saure Salze zu bilden (Chromosulfocyansäure $Cr_2(NCS)_{12}H_6$. Rösler. A. C. CXLI. 185; Quecksilbersulfocyansäure $Hg(NCS)_4H_2$. Hermes. J. P. XCVII. 465; Platinsulfocyansäure $Pt(NCS)_4H_2$. Buckton. Chem. Soc. J. VII. 22), welche letzteren sich jedoch leicht in Säure und Salz zersetzen. Die mehrfache Bindung von Stick- und Kohlenstoff schliesst immerhin das mögliche Vorhandensein einer polymerisirten Rhodanwasserstoffsäure nicht aus: $(NCSH)_n$.

In dritter Linie seien die krystallographischen Angaben zusammengestellt:

NCSTh. Quadratisch. (v. Miller. P. R. XIV. 555).

$(NCS)_2Pb$. Monoklin. a (Klinod.) : b (Hauptaxe.) : c (Orthod.) = 1,162 : 1 : 0,923 a b = 65° 2′ (Schabus. W. B. 1850. 108).

$2(NCS.NH_3)_2Hg + H_2O$. Monoklin. (Koch. Siehe Fleischer. A. C. CLXXIX. 225.)

$(NCS)_4Hg(NH_4)_2$. Monoklin. (Koch. l. c.)
$(NCS)_2AgK$. Rhombisch. (Grailich. W. B. XXVII. 3.)
$(NCS)_3PtK$. Regulär. (Keferstein. P. A. XCIX. 275.)

Schliesslich soll noch Einiges über die Zersetzungen der Salze, den Säuren gegenüber ausgenommen, wovon schon die Rede war, hier Platz finden:

1. Durch Einwirkung von Chlor wurde aus Rhodankalium Chlorcyan, Chlorschwefel und Chlorkalium erhalten, ersteres trat, in Folge der Anwesenheit des Chlors, als Cyanurchlorid auf:



$$NCSK + 2(Cl_2) = NCCl + ClSCl + ClK$$

(Liebig, Völckel. P. A. LVIII. 152; Liebig. P. A. XCI. 445, A. C. X. 6). Das Silbersalz erlitt dieselbe Umwandlung (Linnemann. A. C. CXX. 36). Auch Pentachlorphosphor wirkt in der Hitze auf Kaliumrhodanid ganz wie Chlor, während bei Einwirkung in der Kälte das zu erwartende Chlorcyan folgender Gleichung gemäss (Schiff. A. C. CVI. 116) auftritt:



$$NCSK + PCl_5 = NCCl + SPCl_3 + KCl.$$

2. Sogar in der Glühhitze existenzfähig (Nöllner. P. A. XCVIII. 189) giebt obiges Salz dabei an Metalle (Silber und Eisen) seinen Schwefel ab (Gélis. Dingler's Pol. Journ. C. LXVIII. 219), während der Sauerstoff, der beim Zusammenbringen mit Kaliumpermanganat in alkalischen Lösungen Cyanatbildung (Péan de St. Giles. C. r. XLVI. 624), bei Electrolyse Cyanwasserstoffentwicklung (Schlagdenhauffen. Journ. de Pharm. (3) XLIV. 100; Porret. P. T. 1814. 527) herbeiführt, unter diesen Umständen gänzliche Verbrennung zu Sulfat bewirkt.

3. Das Rhodanammonium verwandelt sich in hoher Temperatur in Schwefelharnstoff (Reynolds. Chem. Soc. J. (2) VII. 1), vielleicht unter vorübergehender Aufnahme und Abgabe von Schwefelwasserstoff, durch dessen Anwesenheit auch die Bildung des Ammoniumtrisulfocarbonats veranlasst wird (l. c.):



$$H_4NSCN + SH_2 = H_4NSC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{S} = H_2NC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{S} + H_2S$$

Volhardt fand (J. P. IX. 6), dass die entgegengesetzte

Umwandlung bei der nämlichen Temperatur erfolgt, wobei obiger Vorgang stattfindet; dadurch stellt sich ein Gleichgewicht in bestimmten Verhältnissen zwischen Schwefelharnstoff und Rhodanammonium ein.

Die Lösungswärme des Kaliumrhodanids in Wasser fand Berthelot auf — 5700 (C. r. LXXVII. 24; siehe auch Rudorff. B. B. II. 68).

2. Rhodanjodid. (NCSJ) Linnemann. A. C. CXX. 36.

Wurde als leicht zersetzbare Flüssigkeit aus Rhodansilber und Jod erhalten:



$$NCSAg + J_2 = NCSJ + JAg.$$

3. Schwefligsäurecyanid. (NCSOCN) Gauhe. A. C. CXLIII. 263.

Sm. 70°. S. 1,44 bei 18°. Entsteht bei Einwirkung von Schwefligsäurechlorid auf Cyansilber, und wird von Wasser, leichter von Alkalien und Säuren in Schwefeldioxyd und Cyanwasserstoff verwandelt.

4. Rhodanphosphor und -Arsen ($(NCS)_3P$ und $(NCS)_3As$) wurden von Miquel aus Bleirhodanid und Chlorphosphor oder Chlorarsen erhalten (S. C. XXVI. 1).

5. Rhodansilicium entstand in der nämlichen Weise aus Siliciumchlorid und Schwefelcyanblei (Miquel. S. C. XXV. 501).

6. Rhodanmethyl. $NCSCH_3$ (Cahours. A. P. (3) XVIII. 261).

Physikalische Beschaffenheit.

D. 2,5619 (Rechnung 2,537). Sp. 132—133° (Cahours), 132°,9 bei 0,757 Mr. (Pierre. A. P. (3) XXXIII. 199). S. 1,115 bei 16° (Cahours), 1,0879 bei 0° (Pierre). A. 0,0009707155 $+ 0{,}0_{(6)}12544\,t + 0{,}0_{(7)}118\,t^2$ (0—70); 0,0009480775 $+ 0{,}0_{(6)}24991\,t + 0{,}0_{(8)}23\,t^2$ (70°—126°) (Pierre).

Chemisches Verhalten.

a. Bildung.

Cahours (l. c.) erhielt das Rhodanmethyl bei Einwirkung von Rhodankalium auf methylschwefelsauren Kalk, später (C. r. LXXXI. 1165) aus Bromcyan und Schwefelmethyl:



$$H_3CSCH_3 + BrCN = H_3CSCN + BrCH_3.$$

b. Umwandlung.

Die Einwirkung von Chlor geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:

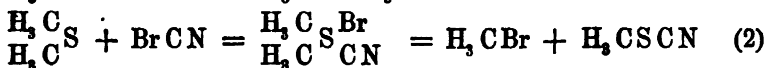


$$NCSCH_3 + 2Cl_2 = NCCl + ClSCl + ClCH_3$$

unter Bildung von Chlorcyan, das sich durch die Anwesenheit des freien Chlors in Cyanurchlorid verwandelt, Chlorschwefel und Chlormethyl, welches als Chlorkohlenstoff auftritt. Nebenbei entsteht das gechlorte Schwefelmethyl (Cl_3CSCCl_3), dessen Bildung, wie auch die Einwirkung von Bromcyan auf Schwefelmethyl, unter vorübergehendem Auftreten von Sulfinkörpern vor sich gehen kann (Cahours. l. c.; Riche. C. r. XXXIX. 910):



$$\begin{matrix}NC\\H_3C\end{matrix}S + ClCH_3 = \begin{matrix}NC\\H_3C\end{matrix}\overset{IV}{S}\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix} = NCCl + H_3CSCH_3 \quad (1)$$



$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}S + BrCN = \begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}S\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} = H_3CBr + H_3CSCN \quad (2)$$

(vergleiche die Methylarsenderivate).

Die Einwirkung von Kali geht unter Bildung von Methyldisulfid, Cyankalium und kohlensaurem Kali vor sich, führt also eine Spaltung des Moleküls zwischen Cyangruppe und Schwefel ($NC \mid SCH_3$) herbei, wonach ersteres als Cyanur und Cyanat, resp. Carbonat, austritt. Aehnlich scheint das Schwefelkalium einzuwirken, hierbei erfolgt auch Bildung von Methyldisulfid, während die Cyangruppe als Rhodanat austritt (Cahours. l. c.).

Auch Oxydationsmittel spalten das Molekül an der nämlichen Stelle unter Auftreten von Methylsulfonsäure (Muspratt. A. C. LXV. 251).

Jodmethyl schliesslich scheint eine Umwandlung zu bewirken, die derjenigen, welche bei der Einwirkung von Chlor vorausgesetzt wurde, völlig analog ist:



$$\begin{matrix} H_3C \\ NC \end{matrix} S + JCH_3 = \begin{matrix} H_3C \\ NC \end{matrix} S \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} = H_3CSCH_3 + JCN,$$

wenigstens wurde hierbei Schwefelmethyl (in wesentlichem Trimethylsulfinjodid) erhalten, nur das Jodcyan wurde vergeblich gesucht (legt sich vielleicht dem Jodmethyl an) (Cahours. C. r. LXXXI. 1165).

Ueber die Isomerie des erwähnten Körpers ($NCSCH_3$) mit Methylsenföl ($SCNCH_3$) sei bemerkt, dass sämmtliche hier angeführte Zersetzungen, wo sie nicht ein gänzliches Zerfallen des Moleküls bewirken, zu Producten führen, die im ersten Falle die Methylgruppe an Schwefel, im letzteren an Stickstoff gebunden, enthalten, ganz wie es in den ursprünglichen Körpern angenommen wird.

7. **Rhodanmethylen.** $H_2C(SCN)_2$. Lermontoff. B. B. VII. 1282.

Sm. 100°. Bildet sich aus Jodmethylen und Rhodankalium, wird durch Salpetersäure unter Abspaltung der Cyangruppe in Methylendisulfonsäure umgewandelt, während ein theilweises Fortschreiten der Reaction die Bildung von Schwefelsäure herbeiführt.

8. **Schwefelcyankohlensäure.** $OC\begin{matrix} SCN \\ OH \end{matrix}$. Henry. J. P. IX. 464.

Einige Salze dieser Säure wurden von Henry beschrieben, auch die Säure scheint existenzfähig (Sm. 43°). Delitsch legt jedoch sämmtlichen Körpern eine andere Formel bei (J. P. X. 116).

9. **Schwefelcyan.** NCSCN. Lassaigne. A. P. (2) XXXIX. 197.

Leicht flüchtiger Körper. Sm. 60° (Linnemann. A. C. CXX. 36).

Wurde aus Chlorschwefel und Quecksilber- (Lassaigne) oder Silbercyanid (Schneider. P. A. CXXIX. 634), aus Jodschwefel und Cyansilber, Jodcyan und Silbersulfid oder -rhodanid (Linnemann) erhalten.

Die Zersetzungen, von Linnemann studirt, führen in erster Linie eine einfache Spaltung zwischen Kohlenstoff und Schwefel (NC¦SCN) herbei: so bewirkt Reduction die Bildung von Cyan- und Rhodanwasserstoff, Kalium diejenige der Salze genannter Säuren, Jodkalium dasselbe unter Ausscheidung von Jod.

Die Zersetzung mit Wasser ist eine weniger einfache, die, wenn sie im Wesentlichen in obiger Weise vor sich geht, auch zwei Möglichkeiten zulässt:



$$\frac{NCS \mid CN}{H \mid OH} \quad \text{und} \quad \frac{NCS \mid CN}{HO \mid H},$$

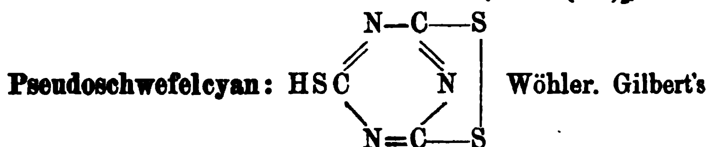
also vier Zersetzungsproducte herbeiführen muss. Wirklich wurden einerseits Rhodan- und Cyanwasserstoff aufgefunden, während die Cyansäure als Ammoniak und Kohlensäure auftrat; statt des zu erwartenden NCSOH wurde Kohlenoxyd und Schwefelsäure beobachtet.

Auch Schwefelwasserstoff scheint in diesen zwei Richtungen zersetzend einzuwirken, nicht nur Rhodanwasserstoff: $\frac{NCS \mid CN}{H \mid SH}$ sondern auch Cyanwasserstoff: $\frac{NCS \mid CN}{HS \mid H}$ fand sich vor.

Während schliesslich Schwefelkalium und Ammon dieselben Zersetzungsproducte lieferten, zeigte das Auftreten des erstgenannten Körpers bei Einwirkung von Kali, dass sich der Schwefel dabei gänzlich von den Cyangruppen loslöst.

B. Körper von der Gesammtformel: $(\overset{'}{R})SC\begin{matrix}//N(\overset{'}{X}) \\ \backslash N(\overset{''}{X})\end{matrix}$.

Hierher gehört ausser der nur beiläufig erwähnten Disulfocyansäure (Claus. B. B. VII. 233) $\left((NC)_3 \begin{matrix} OH \\ (SH)_2 \end{matrix}\right)$:



Pseudoschwefelcyan: HSC ... Wöhler. Gilbert's Ann. LXIX. 271.

Krystallinischer Körper, der sich wenig in Wasser, leichter in Alkalien, wahrscheinlich unter Bildung von Salzen löst (u. A. Liebig, Wöhler. P. A. XV. 548; A. C. X. 1; XLIII. 85. LXXXIX. 125).

Er entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure oder Chlor auf Rhodankalium (Wöhler. l. c.), auch Rhodanammonium gibt mit erstgenanntem Körper (Claus. B. B. VI. 726) und Jod (Letnii. B. B. VIII. 767) dasselbe Product:

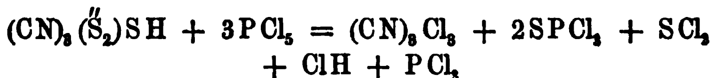


$$3NCSH + O(Cl_2 + H_2O) = N_3C_3S_3H + H_2O\ (H_2O + 2ClH).$$

Bei der Zersetzung tritt die Cyanurgruppe als Chlorid auf, wenn es sich um die Einwirkung von Chlor (Glutz. B. B. III. 346):

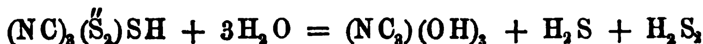
$$(CN)_3(\overset{''}{S}_2)SH + 5(Cl_2) = (CN_3)Cl_3 + (SCl_2)_3 + HCl$$

oder um diejenige von Phosphorpentachlorid handelt (Ponomareff. B. B. VII. 1040):



$$(CN)_3(\overset{''}{S}_2)SH + 3PCl_5 = (CN)_3Cl_3 + 2SPCl_4 + SCl_2 + ClH + PCl_3$$

als Cyanursäure bei Einwirkung von Wasser und Salzsäure; theilweises Fortschreiten der Reaction führt dabei zur Bildung von Ammon und Kohlendioxyd:



$$(NC)_3(\overset{''}{S}_2)SH + 3H_2O = (NC_3)(OH)_3 + H_2S + H_2S_2$$

(Glutz. l. c.). Schliesslich erwähnt Parnell das Entstehen einer nicht näher studirten Hydrothiocyansäure (A. C. XXXIX. 199), deren Bildung durch Kali herbeigeführt, besonders in verdünnten Lösungen von derjenigen des Rhodankaliums begleitet

wurde; auch bei Einwirkung von Kaliumhydrosulfür beobachtete Jamiesson letztgenanntes Product (A. C. LIX. 339).

An die Reihe der Schwefelderivate schliessen sich in kurzer Anführung die entsprechenden Selenverbindungen:

1. **Selencyankalium**, von Berzelius, (Traité. III. 105) aus Selen und Cyankalium dargestellt, wurde von Crookes (A. C. LXXVIII. 177) eingehender studirt, und dabei durch Zersetzung des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff die Säure selbst erhalten, von der die leichte Spaltung in Selen- und Blausäure (besonders unter Einwirkung von Säuren) als wichtigste Eigenschaft zu erwähnen ist.

2. **Selencyanmethylen** $H_2C(SeCN)_2$ wurde von Proskauer (B. B. VIII. 1281) aus Jodmethylen und Selencyankalium als bei 131° schmelzender Körper erhalten, dessen Oxydation wahrscheinlich zur methylendiselenigen Säure $(H_2C(SeO_3H)_2)$ führt.

3. **Selencyan** $Se(CN)_2$ stellte Linnemann aus Cyansilber und Jodschwefel (A. C. CXX. 36), Schneider vermittelst Bromschwefel dar; beim Erhitzen mit Wasser zerfällt der Körper in selenige Säure und Cyanwasserstoff (P. A. CXXIX. 634).

Der zu Grunde liegenden Eintheilung gemäss schliessen sich hier diejenigen Verbindungen an, worin sich der Kohlenstoff ausser dreifacher Bindung an Stickstoff, polivalenten Metallen angelegt hat, somit die grosse Anzahl der Cyanmetalle. Den Zweck dieser Arbeit vor Auge haltend, wird es genügen, davon wie bei den Carbonaten das Hauptsächlichste zu erwähnen, und speciell folgende Punkte zu berühren:

1. Das Verhalten der Cyangruppe zu den verschiedenen Metallen.
2. Die Doppelverbindungen der Cyanmetalle.
3. Die krystallographischen Angaben, welche sich darauf beziehen.

1. Das Verhalten der Cyangruppe zu den verschiedenen Metallen.

Was schon früher aus den Eigenschaften des Kalium- und Silbercyanids erhellte, kommt hier zur allgemeinen Gültigkeit: der Stickstoff theilt bei seiner völligen Bindung an den Kohlenstoff nicht nur die Fähigkeit mit, sich Metallen anzulegen, sondern auch die Eigenthümlichkeit, Schwermetalle gewissermaassen vorzuziehen, ganz wie die Amidbildung bei Einwirkung von Ammon auf Metallverbindungen bei Schwermetallen leicht erfolgt, während die in anderer Weise gebildeten Amide der Leichtmetalle von Säuren sofort zersetzt werden. Nach Naudin und Montholon (S. C. XXVI. 122) wird das Cyanzink noch durch Kohlensäure zersetzt, die Nickelverbindung bleibt unangegriffen.

Dieses Verhalten wurde speciell und zwar in thermischer Hinsicht von Berthelot studirt (A. P. (5) V. 433), dessen diesbezügliche Zahlen hier angeführt werden, um daraus einige Schlüsse ziehen zu können:

Lösungswärme des Quecksilbercyanids in Wasser		— 3000
1. $2(HCN) + HgO$	in wässriger Lösung	+ 31960
2. $Hg(CN)_2 + 2Cl_2$	„ „ „	+ 55000
3. $HgCl_2 + 2(HCN)$	„ „ „	+ 11800
4. $Hg(CN)_2 + 2(HCl)$	„ „ „	0
5. $2(KCN) + HgCl_2$	„ „ „	+ 33400
6. $2KCl + Hg(CN)_2$	„ „ „	0
7. $2(KCN) + HgJ_2$	„ „ „	+ 9800

Die Bildungswärme des Cyanquecksilbers aus Säure und Oxyd (1) übersteigt in wässriger Lösung diejenige des Quecksilberchlorids, womit die Zersetzung des letzteren durch wässrige Blausäure in Einklang steht (3, 4); bei Abwesenheit des Wassers steigert sich die Wärmebildung im ersten Falle wenig, im zweiten bedeutend, da die Lösungswärme des Chlor- diejenige des Cyanwasserstoffs weit hinter sich zurücklässt. Dadurch kehrt sich bei Abwesenheit von Wasser die Reaction um: Blausäure ist ohne Einwirkung auf Quecksilberchlorid, während dessen Cyanid von Salzsäure zersetzt wird. (Siehe diesbezüglich:

Bussy, Buignet. A. P. (4) III. 231.) Anders verhält sich das Cyankalium: in beiden Fällen der Zerstörung durch Säuren unterliegend, führt es mit Chlor- und Jodquecksilber zu gänzlichem Umtausch, wie es die thermischen Angaben nachweisen (5, 6, 7).

2. Die Doppelverbindungen der Cyanmetalle.

Wie die Rhodanmetalle, womit die in Rede stehenden Verbindungen die Anwesenheit der Cyangruppe gemein haben, sind diese Körper durch die Fähigkeit ausgeprägt, nicht nur Doppelverbindungen, sondern auch saure Derivate zu geben, welche sich eigenthümlich verhalten. Als Grund der Betrachtungen seien wieder die thermischen Angaben gewählt, auch hier durch Berthelot gesammelt (l. c.). Dieselben berühren einerseits die Verbindung von Quecksilber- und Kaliumcyanid ($HgCy_2 . 2KCy$):

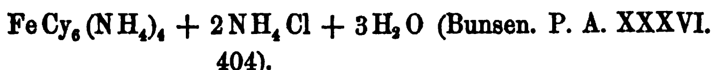
1. Lösungswärme von NCK	— 2960
2. „ „ $(NC)_2Hg$	— 3000
3. „ „ $2(NCK).Hg(CN)_2$	— 13920
4. Mischung von $(NC)_2Hg$ und $(NCK)_2$, beide in Lösung	+ 11600
5. Einwirkung von 2(HCl) auf diese Lösung	+ 10400
6. Weiterer Zusatz von Salzsäure	0

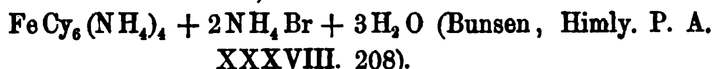
Beachtet man, dass die angewandten Wassermengen in (3) und (4) gleich waren, so ergiebt sich, dass die Einwirkung von Kalium- auf Quecksilbercyanid trocken zu 16600 Cal. führt, dass die Lösung des gebildeten Doppelsalzes in Wasser von Trennung der beiden Theile begleitet ist, und die Einwirkung von Salzsäure sich nur auf die gänzliche Zerstörung des vorhandenen Cyankaliums beschränkt. Es handelt sich also hier um eine Anlagerung, welche noch der Hauptsache nach die Eigenschaften der Theile beibehalten hat. Ganz anders im zweiten von Berthelot thermisch studirten Falle, in der Verbindung von Kalium- und Eisencyanid ($FeCy_2 . 4KCy$):

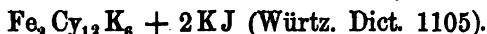
Wo die Einwirkung: $6NCH + 6KOH$ von 17400 Cal. begleitet wird, führt folgende: $6NCH + 4KOH + FeO$ zu 78600; wo also den Sauerstoffsäuren gegenüber das Eisenoxydul dem Kali in Wärmebildung weit nachsteht, findet hier das Entgegengesetzte statt, und zwar dermaassen, dass es zur Annahme einer begleitenden Einwirkung, vielleicht einer Polymerisation der Cyangruppe unter Wärmebildung nöthigt. Daraus folgt, dass das Eisen, welches diese Wirkung herbeiführt, nur unter bedeutender Wärmeaufnahme, d. i. sehr schwierig austreten kann, und demgemäss wird auch bei Einwirkung von Säuren nur das Kalium weggenommen, unter Bildung des unzerstörten Complexes, des Eisencyanwasserstoffs (Porret. P. T. 1814. 527; Posselt. A. C. XLII. 163; Reimer, Carius. A. C. CXIII. 139). (Die analogen Säuren seien hier der Hauptsache nach angeführt: Ferridcyanwasserstoff ($Fe_2Cy_{12}H_6$. Gmelin. Schweigger's Journ. XXXIV. 325; Posselt. A. C. XLII. 163), Iridiocyanwasserstoff. ($Jr_2Cy_{12}H_6$. Martius. A. C. CXVII. 357), Osmiocyanwasserstoff ($OsCy_6H_4$. Martius. l. c.) und Platincyanwasserstoff ($PtCy_4H_2$. Martius. l. c.)). Die entstandene Verbindung prägt sich aber, wie die Cyanursäure der Cyansäure gegenüber, durch einen ungleich stärkeren Säurecharakter aus, als derjenige des Cyanwasserstoffs, woraus sie der rohen Formel nach, durch theilweise Sättigung entstanden ist: bei deren Einwirkung auf Kali findet eine Wärmebildung statt (13500 für KOH), welche derjenigen, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure frei wird, nahekommt; damit in Einklang zersetzt sie die Kaliumsalze der schwächeren Säuren, und wird die Kaliumverbindung von Schwefelsäure nur theilweise, d. i. nicht proportional der zugesetzten Menge in Sulfat verwandelt, wie die thermischen Beobachtungen ergaben, ganz den Chlormetallen ähnlich. Schliesslich wurde noch die Bildung des Ferridsalzes thermisch verfolgt, und auch diese Zahlen berechtigen den Vergleich des Ferrocyanwasserstoffs mit Salzsäure.

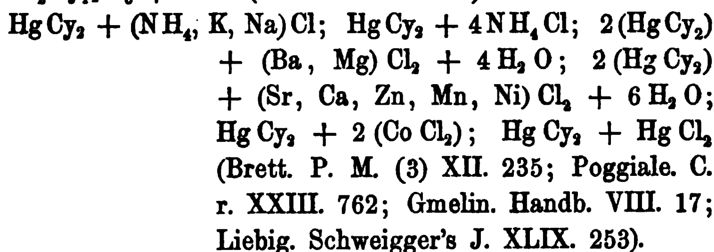
Nicht nur unter sich, sondern auch andern Salzen gegen-

über, zeigen die Cyanmetalle die hervorragende Fähigkeit, sich aneinander zu lagern. In erster Linie zählen dazu die Doppelverbindungen mit Rhodanmetallen, wonach beiderseits die Cyangruppe wirksam sein kann. Nur beim Cyanquecksilber wurden dieselben studirt: Böckmann (A. C. XXII. 153) und Clève (S. C. XXIII. 71) erhielten: $HgCy_2 + (K, NH_4)SCN$; $HgCy_2 + 4KSCN$; $HgCy_2 + NaSCN + 2H_2O$; $2(HgCy_2) + (Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co)(SCN)_2 + 4H_2O$; $2(HgCy_2) + Ca(SCN)_2 + 8H_2O$; $2(HgCy_2) + Zn(SCN)_2 + 3NH_3$; $2(HgCy_2) + Ni(SCN)_2 + nH_2O$; $2(HgCy_2) + Cu(2NH_3.SCN)_2$; $HgCy_2 + Pb(SCN)_2$. Der Vollständigkeit halber sei hier noch die grosse Reihe der Doppelverbindungen mit Chlor-, Brom- und Jodmetallen angeführt:


$FeCy_6(NH_4)_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$ (Bunsen. P. A. XXXVI. 404).


$FeCy_6(NH_4)_4 + 2NH_4Br + 3H_2O$ (Bunsen, Himly. P. A. XXXVIII. 208).

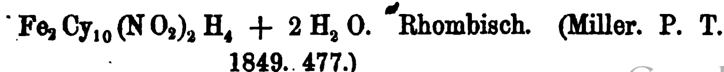

$Fe_2Cy_{12}K_6 + 2KJ$ (Würtz. Dict. 1105).


$HgCy_2 + (NH_4, K, Na)Cl$; $HgCy_2 + 4NH_4Cl$; $2(HgCy_2) + (Ba, Mg)Cl_2 + 4H_2O$; $2(HgCy_2) + (Sr, Ca, Zn, Mn, Ni)Cl_2 + 6H_2O$; $HgCy_2 + 2(CoCl_2)$; $HgCy_2 + HgCl_2$ (Brett. P. M. (3) XII. 235; Poggiale. C. r. XXIII. 762; Gmelin. Handb. VIII. 17; Liebig. Schweigger's J. XLIX. 253).

Die Chloro- und Bromoplatincyanüre (Hadow. Chem. Soc. J. XIII. 106, u. A.).

Schliesslich seien hier die zahllosen Doppelsalze des Cyanquecksilbers und diejenige von Cyan- und Stickstofftitan (Würtz. Dict. 1110; Wöhler. A. P. (3) XXIX. 166), sodann die Nitroplatino- und die Nitroferricyanüre erwähnt (Würtz. Dict. l. c.).

3. Krystallographische Angaben über die Cyanmetalle.


$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2H_4 + 2H_2O$. Rhombisch. (Miller. P. T. 1849. 477.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2Na_4 + 4H_2O$. Rhombisch. a : b : c = 0,765 : 1 : 0,4115 (Rammelsberg. P. A. LXXXVII. 107.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2K_4$. Monoklin. (Miller. l. c.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2(NH_4)_4$. Rhombisch. (Miller. l. c.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2Ba_2 + 4H_2O$. Quadratisch. (Miller. l. c.)

$Fe_2Cy_{10}(NO_2)_2Ca_2 + nH_2O$. Monoklin. (Miller. l. c.)

$FeCy_6K_4 + 6H_2O$. Monoklin. a (Klinod) : b (Orthod.) : c (Hauptaxe) = 0,401 : 1 : 0,395 ac = 89° 27′ (Wyrobouff. A. P. (4) XVI. 280.)

$FeCy_6Na_4 + 12H_2O$. Rhombisch. a:b:c = 0,7176:1:0,6057 (Bunsen. P. A. XXXVI 413).

$FeCy_6Tl_4 + 2H_2O$. Triklin. a:b:c = 1,2562:1:0,547 ab = 76° 20′ ac = 80° 21′ bc = 89° 23′ (Wyrobouff. l. c.)

$FeCy_6(NH_4)_4 + 3H_2O$. Quadratisch. (Bunsen. l. c.)

$FeCy_6(NH_4)_4 + 2NH_4(Cl, Br) + 3H_2O$. Rhombisch und isomorph (Bunsen. l. c.; Bunsen, Himly. P. A. XXXVIII. 208).

$FeCy_6K_2Li_2 + 6H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,516:1,353:1 ac = 56° 18′ (Wyrobouff. A. P. (4) XXI. 271).

$FeCy_6Rb_4 + 2H_2O$. Triklin. (Piccard. J. P. LXXXVI. 449).

$FeCy_6Ca_2 + 12H_2O$. Triklin. a:b:c = 1,2524:1:0,5345 ab = 43° 6′ ac = 75° 32′ bc = 77° 12′ (Wyrobouff. A. P. (4) XVI. 280).

$FeCy_6Ba_2 + 6H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,0017:1:0,9536 ac = 72° 48′ (Wyrobouff. l. c.).

$FeCy_6K_2Ba + 3H_2O$. Quadratisch. a:b = 0,5517:1 (Bunsen. l. c.).

$FeCy_6Sr_2 + 8H_2O$. Triklin. a:b:c = 0,6753:1:0,2529 ab = 63° 38′ ac = 88° 34′ bc = 84° 42′ (Wyrobouff. l. c.).

$FeCy_6Sr_2 + 15H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,061:1,645:1 ac = 58° 24′ (Wyrobouff. A. P. (4) XXI. 271).

$FeCy_6SrK_2 + 6H_2O$. Monoklin. a:b:c = 0,8944:0,64487:1 ac = 37° 12′ (Wyrobouff. l. c.).

$FeCy_6CaSr + 10H_2O$. Triklin. a:b:c = 0,3554:1:0,3423 ab = 82°34′ ac = 77°9′ bc = 89°18′ (Wyrobouff. l. c.).

$Fe_2Cy_{12}K_6$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,7725:0,622 (Schrauf. W. B. XLII; Handl. W. B. XXXII. 247; Schabus. W. B. IV. (1) 582).

$Fe_2Cy_{12}Pb_3 + 16H_2O$ ($Fe_6Cy_{36}Pb_6Ca + 48H_2O$ nach Zepharovich). Monoklin. a : b : c = 1,068:1:0,6658 ac = 71°32′33″ (Zepharovich. W. B. LIX. (2) 800).

$Fe_2Cy_{12}Ag_6 + 3NH_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Monoklin. a : b : c = 0,9994:1:0,767 ac = 85°25′5″ (Zepharovich. l. c.).

$NiCy_4K_2 + H_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,9465 : 1 : 2,3453 ac = 72°50′ (Rammelsberg. P. A. XC. 35).

$NiCy_4Ba + 3H_2O$. Monoklin. a:b:c = 0,5848:1 :0,4959 ac = 104°38′ (Handl. W. B. XXXII. 246).

$Co_2Cy_{12}K_6$ und $Mn_2Cy_{12}K_6$ isomorph mit $Fe_2Cy_{12}K^9$ (Handl. l. c.).

$CuCy_2$. Monoklin. a:b = 1:0,5453 (Dauber. A. C. LXXIV. 206).

$Cu_2Cy_4K_2$. Monoklin. a:b:c = 0,9482:1:0,9645 ac = 77°8′ (Rammelsberg. P. A. CVI. 491).

$Cu_2Cy_8K_6$. Monoklin. a:b:c = 0,833:1:0,5984 ac = 74°20 (Rammelsberg. l. c.).

$HgCy_2$. Quadratisch. a:b = 0,4596:1 (De la Prorostaye. A. P. (3) VI. 159).

$HgCy_2.(AgNO_3)_2$. Rombisch. a:b:c = 0,647:1:0,446 (Hahn. Arch. Pharm. (2) XCVII. 41).

$2PtCy + ClK + 2H_2O$. Triklin. (Naumann. J. P. XXXVII. 463).

$PtCy_4K_2 + 3H_2O$. Hexagonal. (Gerhardt. I. 364).

$PtCy_4KNa + 6H_2O$. Monoklin. (Martius. A. C. CXVII. 375).

$PtCy_4Rb_2 + nH_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,1098:1:0,6372 ac = 80°39′5″ (Ditscheiner. W. B. L. (2) 273).

$PtCy_4Li_2 + nH_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:2,2642:1,6225 (Schabus. Best. der Krystallgest.).

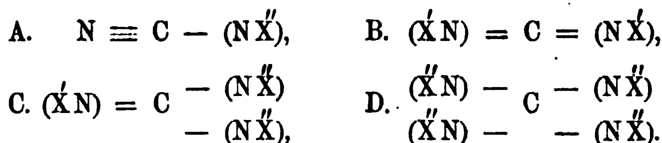
$PtCy_4Ba + nH_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,8145:2,0861:1 ac = 75° 53′ (Schabus. W. B. IV. (1) 569).

$(PtCy_4)_2BaRb_2 + nH_2O$. Monoklin. a:b:c = 1,078:1:0,9745 ac = 62° 54′ (Ditscheiner. l. c.).

$(PtCy_4)_2Mg(NH_4)_2 + nH_2O$. Rhombisch. a:b:c = 1:0,742:0,3948 (Ditscheiner. l. c.).

$PtCy_4Ba + nH_2O$. Monoklin. a:b:c = 1:1,1583:0,5625 ac = 76° 22′ (Keferstein. P. A. XCIX. 275).

IV. Die vierte Gruppe derjenigen Carbonderivate, worin sich der Kohlenstoff dreiatomigen Elementen angelegt hat, umfasst die Körper, welche den Kohlenstoff gänzlich, also mit seinen vier Valenzen daran gebunden enthalten. Wo bis dahin die Art der anderweitig angelegten Atome der Eintheilung zu Grunde lag, ist bei Voraussetzung gänzlicher Bindung an bestimmten Elementen nur die specielle Bindungsweise in dieser Hinsicht bedingend. Somit zerfällt diese letzte Körpergruppe in vier Unterabtheilungen, die sich folgendermaassen zusammenstellen lassen:



A. $N \equiv C - (N\overset{''}{X})$, B. $(\overset{'}{X}N) = C = (N\overset{'}{X})$,

C. $(\overset{'}{X}N) = C \begin{smallmatrix} -(N\overset{''}{X}) \\ -(N\overset{''}{X}) \end{smallmatrix}$, D. $\begin{smallmatrix} (\overset{''}{X}N)- \\ (\overset{''}{X}N)- \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} -(N\overset{''}{X}) \\ -(N\overset{''}{X}) \end{smallmatrix}$.

A. Körper vom Gesammtschema: $NCN\overset{''}{X}$.

Das einfachste Glied dieser Reihe: $NCNH_2$ wurde bis jetzt nicht dargestellt; ein Derivat, das **Methylcyanamid** ($NCNH.CH_3$) erhielt Baumann (B. B. VI. 1372), wahrscheinlich aus Chlorcyan und Methylamin.

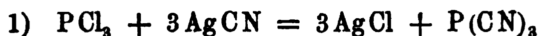
Cyanammonium ($NCNH_4$) stellt sich hierneben, darüber seien nur die Hauptsachen erwähnt: Die Bildung vermittelst Blausäure und Ammon wurde von Berthelot thermisch studirt (A. P. (5) V. 452). Aus der Wärme beim Entstehen in wässriger

Lösung (+ 1300) und derjenigen, welche bei der Lösung des schon vorausgebildeten Salzes gebunden wird (— 4360), berechnet sich, bei Bekanntheit der Lösungswärmen von Blausäure und Ammon, die Bildungswärme des festen Cyanammoniums auf 20,400 Calorien.

Genannter Körper entsteht gleichfalls beim Erhitzen von Kohlenstoff oder Kohlenoxyd in Ammon (die diesbezügliche Literatur findet sich auf pag. 28; siehe auch Kolb, Beilstein. A. C. CVIII. 88).

Schon in gewöhnlicher Temperatur der Dissociation unterliegend, erreichen bei 36° die Zersetzungsproducte den Druck der Atmosphäre (s. g. Siedepunkt); die Dampfdichte erweist die gasigen Producte als Gemisch von Ammon und Blausäure, auch unter den Umständen (bei 1040°) worin sich das Cyanammonium bildet (Deville, Troost. C. r. LVI. 891). Bei der Annahme, dass aus Cyan, Wasserstoff und Ammon genannte Verbindung zu entstehen vermag, stehen beide Thatsachen (Dampfdichte und Bildung) mit einander in Einklang.

Von den Phosphorderivaten reiht sich hier das **Phosphorcyan** ($P(CN)_3$) ein: Schon von Leonato (A. C. XVIII. 70) und Davy (Gilb. Ann. LIV. 384) beiläufig als Einwirkungsproduct von Phosphor auf Cyanquecksilber erwähnt, wurde es von Hübner und Wehrhane eingehender studirt (A. C. CXXVIII. 254; CXXXII. 277), und als krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 200°—203° und etwas höherem Siedepunkt erhalten. Es bildet sich aus Phosphortri- oder Pentachlorid und Cyansilber:



1) $PCl_3 + 3AgCN = 3AgCl + P(CN)_3$



2) $PCl_5 + 4AgCN = 4AgCl + ClCN + P(CN)_3$

Schon in etwas erhöhter Temperatur selbstentzündlich, erleidet es mit Wasser sofort Zersetzung unter Bildung von Cyanwasserstoff und phosphoriger Säure:



$$P(CN)_3 + 2H_2O = PO_2H + 3NCH.$$

B. Körper vom Gesammtschema: $\overset{'}{X}NCN\overset{'}{X}$.

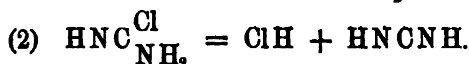
Cardiimid: HNCNH. Bineau. A. P. (2) LXVII. 236. LXX. 251. Cloëz, Cannizzaro. C. r. XXXII. 62. Krystallinischer, in Wasser leicht löslicher Körper. Sm. 40°.

a. Bildung.

1. Aus Chlor-, Brom- oder Jodcyan und Ammon (Bineau. l. c.; Cloëz, Cannizzaro. l. c.; Hencke. A. C. CVI. 286; Bannow. B. B. IV. 161; Ossikowsky. B. B. V. 668). Die Einwirkung geht hier nicht derjenigen von Chlormethyl auf Ammon gemäss vor sich, sondern durchläuft zwei Stadien:

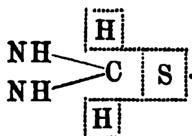


(1) $ClCN + NH_3 = ClC{}^{NH}_{NH_2}$ (Chlorformodiamin).



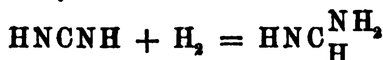
(2) $HNC{}^{Cl}_{NH_2} = ClH + HNCNH$.

2. Aus Schwefelharnstoff durch Schwefelwasserstoffentziehung. Die Umstände können hier derartig gewählt werden, dass weitere Umwandlung des Cardiimids nicht vor sich geht. Quecksilberoxyd (Baumann. B. B. VI. 1371; Volhardt. B. B. VII. 100), auch Silberoxyd (Reynolds. Chem. Soc. J. XXII. 1; Hofmann. B. B. II. 600) eignet sich hierzu, zumal in Form von Silberharnstoff und Wasser (Ponomareff. B. B. VII. 821); Chlor, Brom (Claus. B. B. VII. 233), unterchlorige Säure, Bleiperoxyd und galvanische Oxydation (Mulder, Smit. B. B. VII. 1634) können diese Zersetzung herbeiführen:



b. Umwandlung.

1. Durch Reduction, wobei sich in erster Linie das Formodiamin erwarten liess:



$$HNCNH + H_2 = HNC{}^{NH_2}_{H}$$

scheint sofort die Zersetzung weiter zu schreiten:



$$HC{}^{NH_2}_{NH} = NH_3 + HCN;$$

wenigstens erhielten Mulder und Smit bei galvanischer Reduction Cyanwasserstoff (B. B. VII. 1636); Drechsel (Diss. Leipzig) mit Natriumamalgam Ammon, und bei weiterer Aufnahme von Wasserstoff, bedingt durch die Anwesenheit der Blausäure Methylamin.

2. Die Oxydation wurde von Mulder und Smit (l. c.) durch unterchlorige Säure bewirkt, und führte dabei zu gasigen Producten, wahrscheinlich Kohlensäure, Wasser und Stickstoff; Drechsel (l. c.) erhielt mit Silbernitrit ebenfalls genannte Verbindungen, obendrein aber noch Blausäure.

3. Die Aufnahme von Wasser unter Bildung von Harnstoff wird von den meisten Säuren in wässriger Lösung bewirkt (Cloëz, Cannizzaro. l. c.; Baumann. B. B. VI. 1373).

4. Diejenige von Schwefelwasserstoff unter Schwefelharnstoffbildung findet beim directen Zusammenbringen in ätherischer Lösung statt (Baumann. l. c.; Mulder, Smit. l. c.; Baumann. B. B. VIII. 26).

Verbindungen des Cardiimids.

Drechsel (Diss.), Mulder und Smit (B. B. VII. 1634) erhielten beim Zusammenbringen mit Salzsäure in ätherischer Lösung eine sich durch Wasser zersetzende Verbindung: $CN_2H_2 + 2HCl$, auch mit Brom- und Jodwasserstoff wurden vom erstgenannten Forscher ähnliche Derivate erhalten. Es kann hierbei an Aufhebung der Doppelbindung oder an Wirkung der supplementären Stickstoffvalenzen gedacht werden. Auch Salpetersäure gab Drechsel ein Additionsproduct, während die Salzsäureverbindung mit Quecksilberoxyd einen Körper:



$$CN_2H_2.HgCl_2 + 3H_2O$$

lieferte.

Substitutionsproducte des Cardiimids.

HNCNK und HNCNNa erhielt Drechsel (l. c.) bei Einwirkung von Kalium und Natrium oder deren Alkoholaten auf Cardiimid. An der Luft werden dieselben unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäure zersetzt, beim Erhitzen bilden sich Cyanmetalle.

In letzter Zeit wurden Metallderivate des Cardiimids von Drechsel in anderer Weise erhalten (J. P. XVI. 201), namentlich durch Zusammenbringen von Natriumamid und Kaliumcyanat:



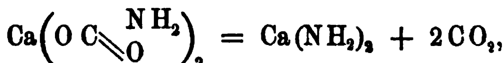
$$KNC\boxed{O} + \boxed{H_2}NNa = KNCNNa.$$

Ebenfalls wurden dieselben beim Erhitzen von Calciumcarbaminat aufgefunden:



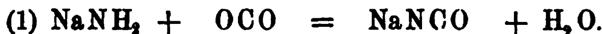
$$Ca\left(O\,C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{O}\right)_2 = CaN_2C + CO_2 + 2H_2O.$$

Berücksichtigt man die Möglichkeit einer vorhergehenden Abspaltung von Metallamid und Kohlensäure:

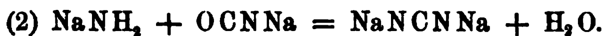


$$Ca\left(O\,C\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{O}\right)_2 = Ca(NH_2)_2 + 2CO_2,$$

so erhält diese Bildungsweise völlige Aehnlichkeit mit derjenigen, welche Beilstein und Geuther (A. C. CVIII. 88) beim Zusammenbringen von Kohlendioxyd und Natriumamid beobachteten, und welche sich am einfachsten in folgender Weise denken lässt:



(1) $NaNH_2 + OCO = NaNCO + H_2O.$



(2) $NaNH_2 + OCNNa = NaNCNNa + H_2O.$

N_2CBa wurde bei der Einwirkung von Baryt erhalten.

N_2CCu, schon von Beilstein und Geuther (A. C. CVIII. 88) erwähnt, aus Kupferoxyd und Cardiimid entstanden, wurde von Mulder (B. B. VI. 658) und Engel (S. C. XXIV. 272) eingehender untersucht. Mit Kupferoxydul erhielt Drechsel ebenfalls ein

Substitutionsproduct (J. P. (2) VIII. 327). Auch das entsprechende N_2CPb wurde von ihm erwähnt.

N_2CHg (Mulder, Engel. l. c.).

N_2CAg_2 (Beilstein, Geuther. l. c.).

Schliesslich will noch Drechsel (l. c.) ein Cyan-, vielleicht auch ein Dicyancardiimid bei Einwirkung von Bromcyan auf Ammon erhalten haben; es sei jedoch angeführt, dass Hübner und Wehrhane (A. C. CXXXII. 277) die Darstellung des letzteren Körpers sogar aus Silbercardiimid und Jodcyan vergeblich versuchten.

Constitution des Cardiimids.

Wo die einfache Einwirkung von Chlorcyan auf Ammon das Entstehen eines Körpers $H_2N.CN$ wahrscheinlich macht, wenn die Aehnlichkeit dieser Reaction mit derjenigen des Chlormethyls auf Ammon vorausgesetzt wird, nöthigt das chemische Verhalten, wovon hier nur die Ersetzbarkeit der beiden Wasserstoffatome durch Metalle angeführt wurde, zur Annahme der Formel HNCNH (Beilstein, Geuther. l. c.; Mulder. l. c.). Bestimmte Entscheidung über die Richtigkeit derselben würde erst das Studium des aus Silbercyanamid und Jodmethyl darzustellenden Dimethylcardiimids herbeiführen.

---

c. Körper vom Gesammtschema: $NC\begin{matrix}N\overset{''}{X}\\N\overset{''}{X}\end{matrix}$.

Da sich hier eine ausgedehnte Körperreihe zusammenstellt, wird der Beschreibung derselben eine Eintheilung zu Grunde gelegt, welche die einfachere Wasserstoffverbindung den allmälig complicirteren Substitutionsproducten voranstellt, schematisch also folgendermaassen:



A. $HNC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$.

B. Die Monosubstitutionsproducte: $R'NC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$ und



$HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NHR'}{NH_2}$.

C. Die Disubstitutionsproducte: $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NR''}{NH_2}$, $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NHR'}{NHR'}$



und $R'NC\genfrac{}{}{0pt}{}{NHR'}{NH_2}$.

D. Die Trisubstitutionsproducte: $R'NC\genfrac{}{}{0pt}{}{NR''}{NH_2}$, $R'NC\genfrac{}{}{0pt}{}{NHR'}{NHR'}$



und $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NHR'}{NR''}$.

E. Die Tetrasubstitutionsproducte: $R'NC\genfrac{}{}{0pt}{}{NR''}{NHR'}$, und $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NR''}{NR''}$.

F. Die Pentasubstitutionsproducte: $R''NC\genfrac{}{}{0pt}{}{NR''}{NR''}$.

A. **Guanidin.** $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2}$. Strecker. A. C. CXVIII. 151.

Fester in Wasser leicht löslicher Körper.

a. Bildung.

1. Aus Chlorpikrin und Ammon (Hofmann. A. C. CXXXIX. 107):



$$Cl_3CNO_2 + 3NH_3 = HNC(NH_2)_2 + 3ClH + HNO_2.$$

Wichtig ist es hierbei zu bemerken, dass der Chlorkohlenstoff (CCl_4) zu dieser Umwandlung unfähig ist, dass also die Nitrogruppe den doppelten Umtausch erleichtert hat, etwa in der Weise, wie Sauerstoff selbst, was u. A. beim Vergleich von Kohlenoxychlorid und Methylenchlorid klar hervortritt.

2. Aus Kohlenoxychlorid vermittelst Ammon (Bouchardat. C. r. LXIX. 961):



$$Cl_2CO + 3NH_3 = HNC(NH_2)_2 + 2ClH + H_2O.$$

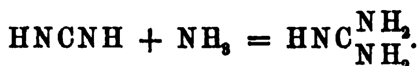
Wahrscheinlich spielt der bei dieser Reaction ebenfalls auftretende Harnstoff eine Rolle, indem er sich bei Anwesenheit von Phosgen mit Ammon in folgender Weise umwandeln kann:



$$(H_2N)_2CO + NH_3 = (H_2N)_2CNH + H_2O.$$

Darauf liesse sich dann ebenfalls die Guanidinbildung aus Biuret und Salzsäure zurückführen (Finckh. A. C. CXXIV. 331), wobei letztere Säure, nach Spaltung des Biurets in Harnstoff und Ammon, die Rolle des Kohlenoxychlorids in der zuerst angeführten Reaction spielt.

3. Aus Cardiimid vermittelst Ammon:



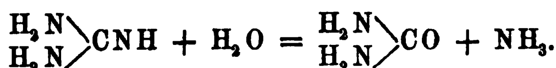
$$HNCNH + NH_3 = HNC{NH_2 \atop NH_2}.$$

Auf diese Weise bildet sich das Guanidin beim Erhitzen des Reactionsproducts von Ammon und Chlorcyan, also einer Mischung von Cardiimid und Salmiak (Erlenmeyer. A. C. CXLVI. 258), leichter, wenn man statt des Chlorcyans die entsprechende Jodverbindung nimmt (Bannow. B. B. IV. 161; Ossikowsky. B. B. V. 668); schliesslich durch directes Zusammenbringen von Cardiimid und Rhodanammonium (Volhardt. J. P. IX. 15).

Diese Guanidinbildung erklärt die Umwandlung des Rhodanammoniums beim Erhitzen, welche bei etwa 220° zu der besprochenen Verbindung führt. Bekanntlich tritt dabei in erster Linie Schwefelharnstoff auf, welcher unter Verlust von Schwefelwasserstoff Cardiimidbildung herbeiführen kann; bei Anwesenheit von noch unzersetztem Rhodanammon sind dann die Bedingungen für die Umwandlung in Guanidin gegeben während der Schwefelwasserstoff durch weiteres Einwirken auf Rhodanat zu Schwefelkohlenstoff und Trisulfocarbonat führt (Volhardt. l. c.; Delitsch. J. P. (2) VIII. 240; IX. 1).

b. Umwandlung.

Wasser wandelt das Guanidin bei Anwesenheit von Baryt in Harnstoff um (Baumann. VI. 1376):



$$\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!CNH + H_2O = \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!CO + NH_3.$$

Es lässt sich die leichte Abspaltung der doppelt gebundenen Imidgruppe auf eine zuerst vor sich gehende Wasseraddition zurückführen, wonach die dadurch an ein und demselben Kohlenstoffatom auftretende Amin- und Hydroxylgruppe eine der freien Carbaminsäure ähnliche Zersetzung herbeiführen:



$$\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!CNH + H_2O = \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}C\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!CO + NH_3.$$

Energische Einwirkung in gleicher Richtung führt zu den Zersetzungsproducten des Harnstoffs, zu Kohlensäure und Ammon (Ossikowsky. B. B. V. 668).

c. Verbindungen.

Das Guanidin verhält sich als eine Base, und verbindet sich wie der Harnstoff mit einem Molekül einbasischer Säuren (in nachstehenden Formeln ist $G = CH_5N_3$ gesetzt):

$G.HCl$ (Strecker. l. c.).

$G.NO_3H$ (Strecker. l. c.; Hofmann. l. c.; Delitsch. l. c.).

$(G)_2SO_4H_2$ krystallisirt regulär (Bodewig. P. A. CLVII. 122).

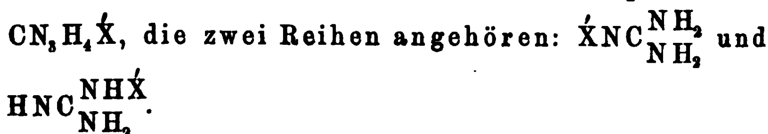
$G.CO_3H_2$ krystallisirt quadratisch (Bodewig. l. c.).

$G.CO_3H_2$ (Nencki. B. B. VII. 1584).

$G.HSCN$ (Delitsch. l. c.).

Das Chlorhydrat verbindet sich mit Platinchlorid $(G.HCl)_2.PtCl_4$ und Goldchlorid $(G.HCl.AuCl_3)$; das Guanidin selbst geht eine Verbindung mit Silbernitrat ein $(G.NO_3Ag)$ (Strecker, Hofmann. l. c.).

B. An das Guanidin selbst schliesst sich die erste Abtheilung seiner Substitutionsproducte: $CN_3H_4\acute{X}$, die zwei Reihen angehören: $\acute{X}NC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ und



$HNC\begin{matrix}NH\acute{X}\\NH_2\end{matrix}$.

1. Methylguanidin. $CN_3H_4(CH_3)$. Dessaignes. C. r. XXXVIII. 839; XLI. 1258.

Fester Körper.

a. Bildung.

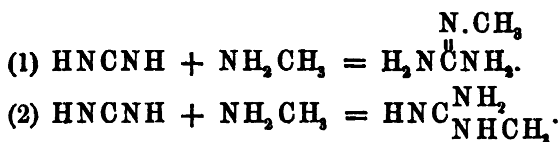
Die oben angeführte Bildungsweise des Guanidins aus Cardiimid und Ammon zeigt zwei Wege zur Darstellung der einfachen Substitutionsproducte an; beide wurden zur Erhaltung des Methylguanidins eingeschlagen.

Die Einwirkung von Methylcyanamid auf Ammon beim Erhitzen des erstgenannten Körpers mit Salmiak führt zu einem Körper, der bei Annahme von dreifach gebundenem Stickstoff in erstgenannter Verbindung nur einer der beiden für die Constitution des Methylguanidins möglichen Formeln zukommen kann (Erlenmeyer. B. B. III. 896):



$$H_3C.NH.CN + NH_3 = H_3CNHC{\substack{NH \\ NH_2}}.$$

Andererseits erhielt Thawildarow (B. B. V. 477) beim Erhitzen von Cardiimid und Methylaminchlorhydrat eine gleich zusammengesetzte Verbindung, wobei obige Bestimmtheit bezüglich der Constitution nicht obwaltet:



$$(1)\ HNCNH + NH_2CH_3 = H_2N\overset{\overset{N.CH_3}{\|}}{C}NH_2.$$

$$(2)\ HNCNH + NH_2CH_3 = HNC{\substack{NH_2 \\ NHCH_3}}.$$

b. Umwandlung.

In dieser Hinsicht fand Dessaignes (l. c.), dass der von ihm studirte Körper bei Einwirkung von Baryt in Kohlensäure und Methylamin zerfällt.

c. Derivate.

Dem Guanidin ähnlich verhält sich die methylirte Verbindung als eine Base, die ebenfalls mit einem Molekül Salzsäure sich zu vereinigen im Stande ist. Für das Chlorplatinat dieses

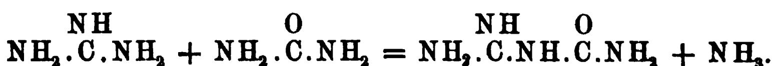
Salzes $(G.HCl)_2PtCl_4$ fand Sénarmont (Rammelsberg. Kryst. 1857) rhombische Krystallform (a : b = 1 : 0,7972). Die von Erlenmeyer erhaltenen Krystalle waren jedoch monoklin (Kobell. l. c.); in wie weit darin die mögliche Existenz zweier Methylguanidine eine Rolle spielt, lässt sich nicht bestimmen.

2. Dicyandiamidin. $NH_2.\overset{NH}{C}.NH.\overset{O}{C}.NH_2$. Haag. A. C. CXXII. 22.

Fester Körper.

a. Bildung.

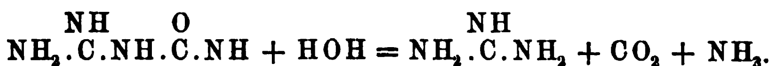
Diesbezüglich lässt sich hier nur die von Baumann durch Erhitzen von Guanidin und Harnstoff bewirkte Synthese anführen (B. B. VII. 446, 1766):



$$NH_2.\overset{NH}{C}.NH_2 + NH_2.\overset{O}{C}.NH_2 = NH_2.\overset{NH}{C}.NH.\overset{O}{C}.NH_2 + NH_3.$$

b. Umwandlung.

1. Wasser führt sehr leicht Zersetzung herbei; sogar bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das kohlensaure Salz dieselbe unter Guanidinbildung (Baumann. l. c.):



$$NH_2.\overset{NH}{C}.NH.\overset{O}{C}.NH + HOH = NH_2.\overset{NH}{C}.NH_2 + CO_2 + NH_3.$$

Bei Anwesenheit von Baryt schreitet diese Zersetzung weiter, indem das Guanidin sich in Harnstoff verwandelt (Baumann. l. c.).

2. Oxydation (vermittelst Salzsäure und Kaliumchlorat) greift die Verbindung in derselben Weise an, indem Guanidin jetzt neben Stickstoff und Kohlendioxyd entsteht (Baumann. l. c.).

c. Derivate.

Das Dicyandiamidin verhält sich als Base und nimmt von einbasischen Säuren ein Molekül auf $((D) = C_2N_4H_6O)$:

$(D)NO_3H$; $(D)HCl + {}^1/_2H_2O$, das sich mit Platinchlorid verbindet; $(D)_2SO_4H_2 + 2H_2O$ (Haag. l. c.).

$(D)_2.CO_3H_2$ (Baumann. l. c.) wird leicht in der oben angeführten Weise unter Abspaltung von Guanidin zersetzt.

$(D)CO_3H_2$ (Baumann. l. c.) verwandelt sich in Berührung mit Wasser (wodurch nur ${}^1/_{150}$ aufgenommen wird) in Kohlendioxyd und neutrales Carbonat, und erleidet dadurch allmälige Zersetzung unter Bildung von Guanidin.

Schliesslich verbindet sich das Dicyandiamidin mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Quecksilberchlorid (Haag, Baumann. l. c.).

C. Die zweite Reihe der Guanidinderivate umfasst die Körper von der Gesammtformel: $CN_3H_3(\overset{''}{X})$, welche in drei Gruppen zerfallen: $HNC\begin{matrix}N\overset{''}{X}\\NH_2\end{matrix}$, $\overset{'}{X}NC\begin{matrix}NH\overset{'}{X}\\NH_2\end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix}NH\overset{'}{X}\\NH\overset{'}{X}\end{matrix}$.

Während von ersterer Gruppe die Repräsentanten fehlen, umfasst die zweite die Metallderivate des Dicyandiamidins, wovon nur die Kupferverbindung näher studirt wurde (Haag, Baumann. l. c.); bei Anwesenheit von Kupfersalzen bewirkt Natron in Dicyandiamidinlösung die Fällung eines Körpers $Cu(C_2H_5N_4O)_2$, also durch Ersatz eines der Wasserstoffatome im Dicyandiamidin entstanden. Dass hier die zweifach gebundene Imidgruppe das Auftreten derartiger Metallderivate bedingt, folgt aus dem Vergleich mit Cardiimid, Cyansäure u. s. w.

Zur dritten Gruppe gehören nachfolgende Körper:

1. Amidodicyansäure. $HNC\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CO$. Hallwachs. A. C. CLIII. 293.

Fester Körper.

a. Bildung.

Beim Zusammenbringen von Cardiimid und Kaliumcyanat wurde diese Verbindung von Hallwachs erhalten:



$$HNCNH + HNCO = HNC\begin{matrix}NH\\HN\end{matrix}CO.$$

b. Umwandlung.

Wasser wandelt bei Anwesenheit von Schwefelsäure die Amidodicyansäure in Biuret um (Baumann. B. B. VIII. 708); diese Zersetzung lässt sich ebenfalls auf Wasseraddition durch die doppelt gebundene Imidgruppe zurückführen, welche von einer Spaltung begleitet wird, wieder ganz derjenigen bei Zersetzung der Carbaminsäure ähnlich:



$$OC{}^{NH}_{NH}CNH + H_2O = OC{}^{NH}_{NH}C{}^{OH}_{NH_2} = OC{}^{NH_2}_{NH}CO_{NH_2}.$$

2. Dicyandiamid. $HNC{}^{NH}_{NH}CNH.$

Fester Körper, der, von Strecker erhalten (A. C. CXXII. 22), von Haag (A. C. CXXIII. 241) näher studirt, jedoch schon, wie nachher erkannt wurde, unter den Händen von Beilstein und Geuther war (A. C. CVIII. 88). Sm. 105°.

a. Bildung.

Das Cardiimid kann durch Polymerisation zur Bildung des Dicyandiamids führen:



$$HNCNH + HNCNH = HNC{}^{NH}_{HN}CNH.$$

Schon an und für sich in wässriger Lösung dieser Umwandlung unterliegend, wird dieselbe durch Ammon und Alkalien im Allgemeinen erleichtert (Strecker, Haag, Baumann. B. B. VI. 1375); Schwefelsäure und die Wasserstoffsäuren, Kaliumnitrit und mässige Wärme (100°) haben denselben Erfolg (Drechsel. Diss.). Diese leichte Umwandlung erklärt das Auftreten des Dicyandiamids, wo das Cardiimid zu erwarten war, wie unter Umständen bei der Entschweflung des Sulfoharnstoffs (Hofmann. l. c.), und bei der Einwirkung von Natriumamid auf Kohlendioxyd (Beilstein, Geuther. l. c.).

b. Umwandlung.

1. Dieselbe Temperatur, welche die Bildung des Dicyandiamids herbeiführt, spaltet umgekehrt diesen Körper zu Cardiimid (Drechsel. l. c.).

2. In zweiter Linie bietet die Einwirkung von Wasser ein gewisses Interesse; die doppelte Bindung der Imidgruppe ist dabei der Angriffspunkt, und die Spaltung des muthmaasslich vorübergehend auftretenden Additionsproducts: $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}C\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NH_2}$ geht in zwei Richtungen vor sich: in saurer Lösung schreitet sie wie bei der Amidodicyansäure weiter, und führt zu Dicyandiamidin: $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH}C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NH_2}$ (Haag. l. c.); bei Anwesenheit von Alkalien legt jedoch der vom Hydroxyl losgelöste Wasserstoff sich dem andern Stickstoffatom an unter Bildung der Amidodicyansäure: $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}CO$ (Hallwachs. l. c.). Die Bildung des Dicyandiamidins aus Cardiimid in saurer Lösung wird wohl in einer vorhergehenden Polymerisation seinen Grund haben (Baumann. B. B. VI. 1375).

D. Die dritte Reihe der Guanidinderivate umfasst die Körper von der Gesammtformel: $CN_3H_2(\overset{'''}{X})$, welche in drei Gruppen zerfallen: $\overset{'}{X}NC\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\overset{'}{X}}{NH\overset{'}{X}}$, $\overset{'}{X}NC\genfrac{}{}{0pt}{}{N\overset{''}{X}}{NH_2}$ und $HNC\genfrac{}{}{0pt}{}{N\overset{''}{X}}{NH\overset{'}{X}}$.

1. Die erste Gruppe umfasst wieder Metallderivate einiger der angeführten Verbindungen:

Metallderivate der Amidodicyansäure
(Hallwachs. l. c.).

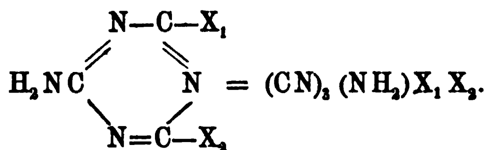
Die Amidodicyansäure enthält ein Wasserstoffatom, wahrscheinlich wieder das der doppeltgebundenen Imidgruppe,

welches sich so leicht durch Metalle ersetzen lässt, dass erstgenannte Verbindung sogar die Kohlensäure aus dessen Salzen vertreibt. Von diesen Metallderivaten: $M.NC{}^{NH}_{NH}CO$ wurden mehrere Repräsentanten, auch die Kalium- und Natriumverbindung erhalten, jedoch, ausser Feststellung der Formel, nicht eingehender studirt.

Metallderivate des Dicyandiamids.

Das Dicyandiamid, entsprechend den zwei darin enthaltenen doppeltgebundenen Imidgruppen, kann zwei seiner Wasserstoffatome durch Metalle umtauschen; von Haag, Drechsel, Beilstein und Geuther (l. c.) dargestellt, wurden die Silber- und Quecksilberverbindung von Engel (S. C. XXIV. 275) untersucht, wodurch die Gesammtformel: $MNC{}^{NH}_{NH}CNM$ begründet wurde.

2. Die zweite Gruppe umfasst folgende Cyanurderivate der Gesammtformel:



Melanurensäure. $(CN)_3(NH_2)(OH)_2$. Liebig, Wöhler. A. C. LIV. 371.

Fester Körper, der sich beim Erhitzen von Harnstoff, vielleicht durch Einwirkung des Ammoniaks auf die dabei entstehende Cyanursäure bildet (Liebig, Wöhler. l. c.):



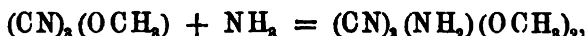
$$(CN)_3(OH)_3 + NH_3 = (CN)_3(NH_2)(OH)_2 + H_2O.$$

Das Auftreten der genannten Verbindung bei Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Ammon hat vielleicht denselben Grund, da hierbei ebenfalls Cyanursäure entsteht (Bouchardat. C. r. LXIX. 961).

Umgekehrt verwandelt sich die Melanurensäure bei Einwirkung von Wasser, wenn Alkalien oder Säuren zugegen sind,

in Cyanursäure und Ammoniak (Liebig, Wöhler. l. c.), während einfaches Erhitzen n. A. Cardiimidbildung herbeiführt (Drechsel. J. P. XIII. 330).

Sowohl mit Säuren als Basen der Salzbildung fähig (Volhardt. J. P. IX. 29), wurde nur das Nitrat ($C_3N_4H_4O_2.NO_3H$) und das Hydrochlorat ($C_3N_4H_4O_2.HCl$) untersucht (Gabriel. B. B. VIII. 1165). Der Methylester (Sm. 212°) wurde von Hofmann aus Methylcyanurat und Ammoniak erhalten:



$$(CN)_3(OCH_3) + NH_3 = (CN)_3(NH_2)(OCH_3)_2,$$

sie verbindet sich mit Silbernitrat ($C_5N_4H_8O_2 . AgNO_3$) (B. B. III. 273).

Schwefelmelanurensäure. $(CN)_3(NH_2)(SH)_2$. Jamiesson. A. C. LIX. 339.

Von Jamiesson aus Pseudoschwefelcyan und Kaliumsulfhydrat erhalten, spielt dabei vorübergehende Ammoniakbildung wahrscheinlich eine Rolle, da einerseits in der genannten Reaction stickstofffreie Zersetzungsproducte (K_2CO_3) auftreten, andererseits die in Rede stehende Verbindung direct aus Pseudoschwefelcyan und Ammoniak gebildet wurde (Ponomareff. C. r. LXXX. 1384):



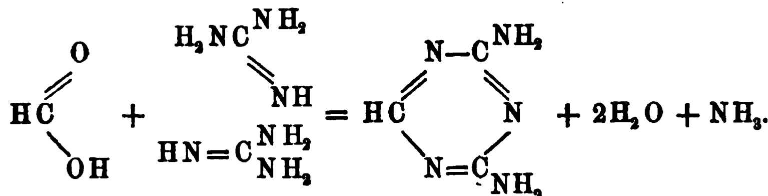
$$(CN)_3(\overset{''}{S_2})(SH) + NH_3 = S + (CN)_3(NH_2)(SH)_2.$$

Durch Wasser wird die Verbindung bei Anwesenheit von Säuren unter Schwefelwasserstoffabspaltung in Cyanursäure verwandelt (Jamiesson. l. c.).

Die untersuchten Metallderivate entsprechen der Formel: $C_3N_4S_2H_3M$ (Jamiesson. l. c.).

Formoguanamin. $(CN)_3(NH_2)_2H$. Nencki. B. B. VII. 1584.

Fester Körper, der sich bei Einwirkung von Guanidin auf Ameisensäure bildet:



Er verbindet sich mit Salzsäure ($C_3 N_5 H_5 . Cl H$) und Salpetersäure ($C_3 N_5 H_5 . N O_3 H$), und giebt ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung: $(C_3 N_5 H_5)_3 (H Cl)_2 Pt Cl_4$ (Nencki. l. c.).

Chlorcyanamid. $(CN)_3 (NH_2)_2 Cl$. Liebig. A. C. X. 43.

Fester Körper, der bei Einwirkung von Cyanurchlorid auf Ammon entsteht (Liebig. l. c.; Bineau. A. C. (2) LXX. 254):



$$(CN)_3 Cl_3 + 2 NH_3 = (CN)_3 (NH_2)_2 Cl + 2 HCl.$$

Ammelin. $(CN)_3 (NH_2)_2 OH$. Liebig. A. C. X. 24.

Fester Körper, der aus Chlorcyanamid und Kalihydrat erhalten wurde (Laurent, Gerhardt. A. P. (3) XIX. 92):



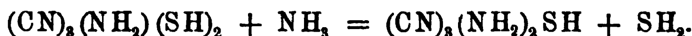
$$(CN)_3 (NH_2)_2 Cl + KOH = (CN)_3 (NH_2)_2 OH + KCl.$$

Bei Einwirkung von Wasser findet, wenn Säuren zugegen sind, Abspaltung von Ammoniak unter Cyanursäurebildung statt (Knapp. A. C. XXI. 224), während Schmelzen mit Kali zu Cyanat führt (Liebig. l. c.).

Das Ammelin verbindet sich mit Salpetersäure, wird jedoch von Wasser wieder davon losgelöst (Liebig. l. c.); anderseits ist die Säurenatur durch Existenz eines Silberderivats: $C_3 N_5 O H_4 Ag$ ausgeprägt (Laurent, Gerhardt. l. c.); schliesslich besteht eine Verbindung mit Silbernitrat: $C_3 N_5 O H_5 . N O_3 Ag$ (Liebig. l. c.).

Thiamelin. $(CN)_3 (NH_2)_2 SH$. Ponomareff. C. r. LXXX. 1384.

Bildet sich aus Pseudoschwefelcyan, wahrscheinlich also aus Schwefelmelanurensäure und Ammoniak:



$$(CN)_3 (NH_2) (SH)_2 + NH_3 = (CN)_3 (NH_2)_2 SH + SH_2.$$

Durch Wasser wird bei Anwesenheit von Salpetersäure und Kali Schwefelwasserstoff unter Bildung von Ammelin abgespalten, während Salzsäure weiteres Zerfallen in Cyanursäure und Ammoniak herbeiführt; mit Kali geschmolzen entsteht Cyanat und Rhodanat (Ponomareff. l. c.).

Melamin. $(CN)_3 (NH_2)_3$. Liebig. A. C. X. 18.

a. Bildung.

Während Cardiimid, für sich erhitzt, nur Bildung von Dicyandiamid veranlasst (Drechsel. J. P. XIII. 330), geht die Abspaltung des erstgenannten Körpers in hoher Temperatur unter Umwandlung in Melamin vor sich, wahrscheinlich von vorhergehendem Auftreten des wahren Cyanamids ($NC.NH_2$) bedingt. So erklärt sich die Bildung des Melamins beim Erhitzen von Dicyandiamid (Drechsel. l. c.) und von Rhodanammonium (Liebig. l. c.; Nencki. B. B. VII. 775; Claus. B. B. IX. 1915), wobei das vorübergehende Auftreten von Cyanamid durch die Bildung des Guanidins wahrscheinlich wird.

In zweiter Linie bildet sich das Melamin aus Thiamelin, also auch aus Pseudoschwefelcyan und Ammoniak (Ponomareff. C. r. LXXIX. 1335; LXXX. 1384).

b. Umwandlung.

Durch Einwirkung von Wasser werden bei Anwesenheit von Säuren allmälig die Amidgruppen losgelöst und durch Hydroxyl ersetzt; Jäger erhielt beim Gebrauch von Schwefelsäure Melanurensäure (B. B. IX. 1554); Knapp bei weiter geführter Zersetzung Cyanursäure (A. C. XXI. 255); auch entstand letzteres Product beim Schmelzen des Melamins mit Kali (Liebig. A. C. X. 18).

c. Derivate.

Die Verbindung verhält sich als schwache Base und nimmt von einbasischen Säuren ein Molekül auf: $C_3N_6H_6 . NO_3H$ (Liebig. l. c.); $C_3N_6H_6 . NCSH$ (Claus. l. c.); $(C_3N_6H_6)_2SO_4H_2 + 2H_2O$ (Drechsel. J. P. XIII. 330). Auch mit Silbernitrat wurden Verbindungen erhalten: $C_3N_6H_6 . AgNO_3$ (Liebig. l. c.); $C_3N_6H_6 . 2AgNO_3$ (Zimmermann. B. B. VII. 288).

Zum Abschluss dieser Körpergruppe sei erwähnt, dass Ammelid wahrscheinlich als unreines Ammelin oder Melanurensäure, öfters eine Mischung beider, aufzufassen ist; folgende

Bildungsweisen dieser Körper lassen sich also nachträglich noch anführen:

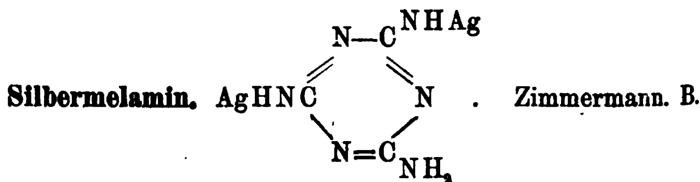
1. Wenn das Melamin von Wasser unter Bedingungen zersetzt wird, wo ein Austausch von Amid- in Hydroxylgruppe erfolgt, wie beim Erhitzen mit Säuren (Liebig. A. C. X. 30). Hierauf lässt sich die Ammelidbildung aus Cardiimid vermittelst Schwefelsäure zurückführen (Baumann. B. B. VI. 1373), wobei zuerst Melamin aufzutreten scheint; schliesslich auch diejenige aus Isuretin (Lossen, Schifferdecker. Z. f. Ch. 1871. 595), wobei zunächst Cyanamid auftreten kann:



$$CN_2H_4O = CN_2H_2 + H_2O.$$

2. Wenn die Cyanursäure von Ammoniak unter Bedingungen zersetzt wird, wobei Austausch von Hydroxyl- in Amidgruppe erfolgt, bildet sich ebenfalls das s. g. Ammelid, so beim Erhitzen von Harnstoff, wobei bekanntlich Cyanursäurebildung erfolgt (Weltzien. A. C. CVII. 219; Schmidt. J. P. V. 35); gleichfalls bei Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Ammoniak (Bouchardat. C. r. LXIX. 961).

E. Die vierte Reihe der Guanidinderivate umfasst die Körper von der Gesammtformel: $CN_3H(\overset{''''}{X})$, welche in zwei Gruppen zerfallen: $XNC\begin{matrix}NHX\\ \overset{''}{NX}\end{matrix}$ und $HNC\begin{matrix}\overset{''}{NX}\\ \overset{''}{NX}\end{matrix}$; nur von der ersteren sind Repräsentanten anzuführen:

Silbermelamin. 

. Zimmermann. B. B. VII. 288.

Aus obenangeführter Verbindung von Melamin und Silbernitrat vermittelst Ammon erhalten.

Trimethylmelamin. $C_3N_6H_3(CH_3)_3$. Hofmann. B. B. III. 264.

Dieser Körper bildet sich bei directer Polymerisation des Methylcyanamids, wodurch für letzteres die Formel $NC.NH(CH_3)$ wahrscheinlich wird; so entsteht es bei Entschweflung des Dimethylsulfoharnstoffs durch Blei- oder Quecksilberoxyd (Hofmann. l. c.), ebenfalls bei Einwirkung von Chlorcyan auf Methylamin (Cahours, Cloëz. A. C. XL. 91). Die Salzsäureverbindung dieser Base giebt ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung: $C_3N_6H_3(CH_3)_3.2HCl.PtCl_4$ (Hofmann. l. c.).

Formylmelamin. $C_3N_6H_5(COH)$. Mulder. B. B. VII. 1632. Wurde nur beiläufig erwähnt.

Dithioprussiamsäure. $(H_2N)_2(CN)_3NH.(CN)_3(SH)_2$. Claus. A. C. CLXXIX. 148.

Vielleicht schon von Völckel erhalten (P. A. LXI. 367; LXII. 90), wurde die Bildung dieses Körpers aus Rhodanammonium erst von Claus eingehend studirt (l. c.). Salzsäure spaltet zunächst Melamin ab, vielleicht unter Bildung von Dithiocyanursäure, nachträglich tritt Cyanursäure auf. Mit Salzen von Schwermetallen giebt es Metallderivate.

Monothioprussiamsäure. $(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{NH_2}$. Claus. l. c.

Ist in Bildung, Umwandlung und Derivaten dem obigen Körper ähnlich.

Melam. $(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2$. Liebig. A. C. X. 10.

a. Bildung.

Das Auftreten beim Erhitzen von Rhodanammonium (Liebig. l. c.) ist, nachdem auch Drechsel die directe Bildung aus Cardiimid in hoher Temperatur beobachtete (J. P. XIII. 330), auf Condensation zweier Moleküle Melamin zurückzuführen:

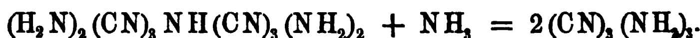


$$2(CN)_3(NH_2)_3 = NH_3 + (H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2.$$

Die Bildung der Thioprussiamsäuren beim Erhitzen von Rhodanammonium beruht auf einen von gleichzeitig auftretendem Schwefelwasserstoff bedingten Ersatz der Amid- durch Sulfhydrilgruppen. Das Umgekehrte findet statt, wenn genannte Säuren an und für sich erhitzt werden, wobei wohl auftretendes Ammoniak die Rückbildung von Melam herbeiführt (Claus l. c.).

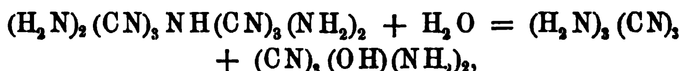
b. Zersetzung.

Ammoniak wandelt das Melam in Melamin um (Volhardt. J. P. IX. 28):



$$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2 + NH_3 = 2(CN)_3(NH_2)_3.$$

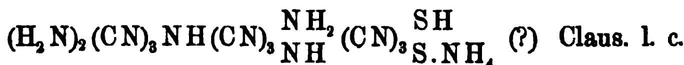
Einwirkung von Wasser scheint bei Anwesenheit von Säuren zunächst Spaltung in Melamin und Ammelin herbeizuführen:



$$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2 + H_2O = (H_2N)_3(CN)_3 + (CN)_3(OH)(NH_2)_2,$$

wobei weitere Zersetzung das Auftreten von Melanuren- und Cyanursäure bedingt (Knapp. A. C. XXI. 244; Gerhardt. A. P. (3) XIX. 92; Gabriel. B. B. VIII. 1166; Volhardt. J. P. IX. 29; Jäger. B. B. IX. 1554).

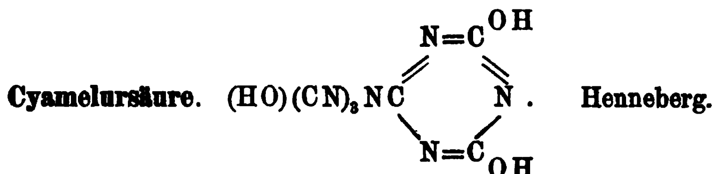
Dithiotriprussiamsäure.



$$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3{}^{NH_2}_{NH}(CN)_3{}^{SH}_{S.NH_4}$$ (?) Claus. l. c.

Ebenfalls beim Erhitzen von Rhodanammonium erhalten, zerfällt sie bei Einwirkung von verdünnten Säuren unter Melamin- schliesslich unter Cyanursäurebildung; in hoher Temperatur spaltet sich Melam ab (Claus. l. c.).

F. Die letzte Gruppe der Guanidinderivate enthält die Körper von der Gesammtformel: $CN_3(\overset{''''}{X})$, also: $\overset{'}{X}NC{}^{N\overset{''}{X}}_{N\overset{''}{X}}$.



Cyamelursäure. $(HO)(CN)_3NC$ ... N. Henneberg.

A. C. LXXIII. 228.

Der mit 17,47 % Wasser (= $^5/_2 H_2O$) krystallisirende Körper wird von verdünnter Salpetersäure unter Cyanursäurebildung zersetzt. Er verhält sich als dreibasische Säure, giebt mit Kali drei Salze: $C_6N_7O_3K_3 + H_2O$, $C_6N_7O_3K_2H + 2H_2O$ und $C_6N_7O_3KH_2 + 4H_2O$; auch das Barium- und Silbersalz $((C_6N_7O_3)_2Ba_3 + H_2O$ und $C_6N_7O_3Ag_3 + H_2O)$ krystallisiren wasserhaltig, ersteres lässt sich aber bei 100° trocken erhalten (Henneberg. l. c.).

Hydromellon. $(HN)(CN)_3N(CN)_3NH_2$. Liebig. A. C. X. 4.

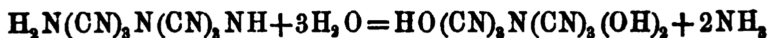
Bildet sich beim Erhitzen des Melams:



$$(H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2 = 2NH_3 + HN(CN)_3N(CN)_3NH_2,$$

also unter denselben Umständen aus Melamin, Rhodanammonium, Harnstoff und Persulfocyan. Auch Chlorcyanamid und Ammelin geben in der Hitze Hydromellon (Liebig. l. c.).

Beim Erhitzen mit Kali wird es in Cyamelursäure umgewandelt:

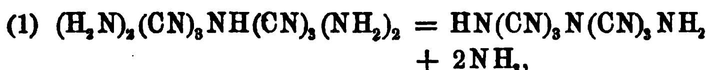


$$H_2N(CN)_3N(CN)_3NH + 3H_2O = HO(CN)_3N(CN)_3(OH)_2 + 2NH_3$$

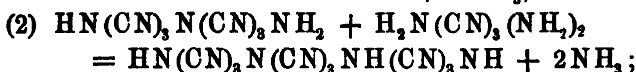
(Henneberg. l. c.); mit Salpetersäure entsteht Cyanursäure (Liebig. l. c.).

Hydromellonsäure. $HN(CN)_3N(CN)_3NH(CN)_3NH$. Liebig. A. C. XCV. 257.

Das Kaliumsalz dieser an und für sich wenig beständigen Säure entsteht beim Erhitzen des Hydromellons mit Kalium, des Rhodankaliums mit Chlorantimon, schliesslich des Melams mit Melamin (beim Erhitzen einer Mischung von Melam und Rhodankalium):



$$(1)\quad (H_2N)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)_2 = HN(CN)_3N(CN)_3NH_2 + 2NH_3,$$



$$(2)\quad HN(CN)_3N(CN)_3NH_2 + H_2N(CN)_3(NH_2)_2 = HN(CN)_3N(CN)_3NH(CN)_3NH + 2NH_3;$$

Als dreibasische Säure giebt sie die folgenden Kaliumsalze:



$$C_9N_{13}K_3 + 5H_2O;\quad C_9N_{13}HK_2 + 3H_2O \text{ und } C_9N_{13}H_2K;$$

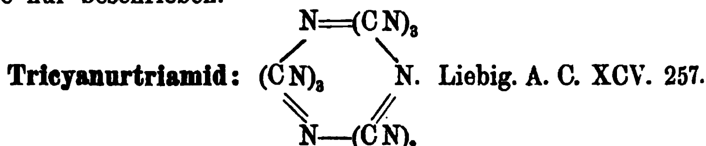
ersteres zersetzt sich mit Kali unter Cyamelursäure-, wahrscheinlich also unter Hydromellonbildung:



$$HN(CN)_3N(CN)_3NH(CN)_3NH + H_2O = HN(CN)_3N(CN)_3NH_2 + (CN)_3NH(OH),$$

daneben entsteht s. g. Ammelid, vielleicht also Melanurensäure und Ammelin.

Auch das Silbersalz ($C_9N_{13}Ag_3$) wurde untersucht, andere Salze nur beschrieben.

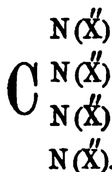


Tricyanurtriamid: N=(CN)₃ / (CN)₃ N / N—(CN)₃. Liebig. A. C. XCV. 257.

Dies ist vielleicht das Endproduct, welches beim Erhitzen des Hydromellons unter Ammoniakaustritt entsteht. Zugleich schliesst es die Reihe der Guanidinderivate.

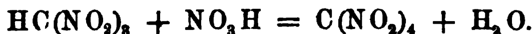
---

d. Letzte Gruppe, worin sich der Kohlenstoff ganz trivalenten Elementen angelegt hat:



$$C\begin{cases}N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X})\\N(\overset{''}{X}).\end{cases}$$

Nitrokohlenstoff. $C(NO_2)_4$. Schischkoff. A. C. CXIX. 247.
Sp. 126°. Sm. 13°.
Bildet sich aus Nitroform und Salpeterschwefelsäure:



$$HC(NO_2)_3 + NO_3H = C(NO_2)_4 + H_2O.$$

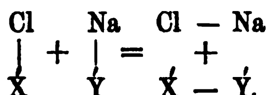
Schlussbetrachtungen des ersten Theils.

In der Einleitung wurde (Seite 6) die Frage erörtert, deren Lösung erzielt wird, wenn es sich um die chemische Beschaffenheit einer Verbindung handelt. Zwar liess sich da schon in allgemeinen Zügen die Antwort geben, allein die Anwendung der aufgestellten Gleichung führt in speciellen Fällen immer zu mehreren Möglichkeiten, wovon im Voraus keine zu bevorzugen ist; dazu ist eben nöthig, nicht nur den (Seite 7) erwähnten Angriffspunkt der einwirkenden Moleküle zu kennen, sondern auch zu wissen, welche Rolle derselbe in der Reaction spielen wird, sodann welchen Werth dem Einwirkungscoefficient beigelegt werden muss. Diese Einzelheiten im Voraus zu bestimmen ist unmöglich; dennoch drängt sich bei Betrachtung der jetzt angeführten Thatsachen die Ueberzeugung auf, dass es zur Feststellung derselben Anhaltspunkte giebt, welche die Möglichkeit der gänzlichen Lösung wenigstens in Aussicht stellen.

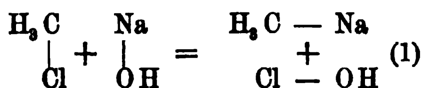
Aus dem Verhalten der Elemente anderen gegenüber lassen sich im Allgemeinen Schlüsse auf complicirtere Vorgänge ziehen (beispielsweise aus dem gegenseitigen Verhalten dreier Elemente A, B und C auf die Einwirkung des einen auf die Verbindung der beiden anderen; aus demjenigen des Chlors, Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf die Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoff, von Kohlenstoff auf Salzsäure, von Wasserstoff auf Chlorkohlenstoff u. s. w.); dabei wird angenommen, dass die chemische Beschaffenheit der Elemente in Verbindung derjenigen, welche sie an und für sich zeigen, nahe kommt. Dasselbe macht sich auch in complicirteren Molekülen geltend, und der Satz, welcher zur Kenntniss des obenangeführten Angriffspunktes in erster Linie von Bedeutung ist, möchte folgenderweise aufgestellt werden:

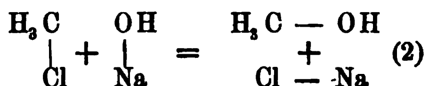
1. Jedes Element behält in zusammengesetzten Verbindungen nicht nur Gewicht und Valenz, sondern auch die chemischen Eigenschaften bei, die für dasselbe als solches und in einfachen Derivaten characteristisch sind. Handelt es sich

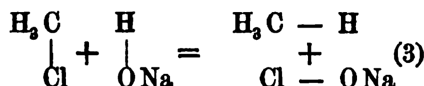
beispielsweise um Einwirkung von Halogenverbindungen (Cl. X́) auf Metallderivate (Na. Ý), so liegt der Angriffspunkt fast immer zwischen genannten Elementen und dem Rest des Moleküls, während der Angriff folgender Gleichung gemäss stattfindet (Seite 8):

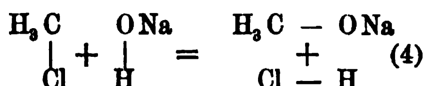


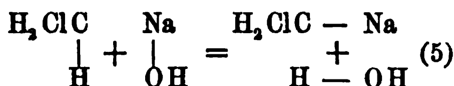
Hierbei ist es nothwendig zu bemerken, dass die einfache Reaction zwischen Chlormethyl und Natron z. B. (Seite 37) bei alleiniger Anwendung des allgemeinen Reactionsschema's in acht verschiedenen Richtungen vor sich gehen kann:

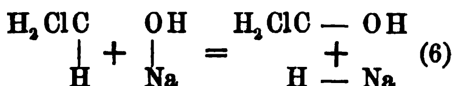


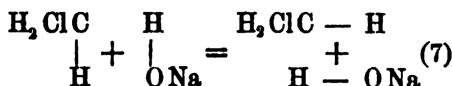


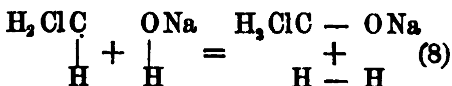












Obiger Satz gestattet hier im Voraus, Gleichung (2) als wahren Ausdruck des Vorgangs zu wählen.

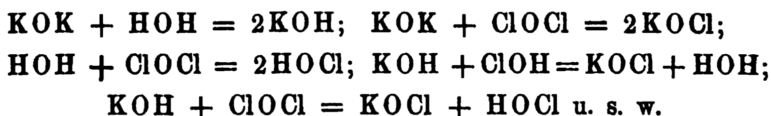
Wo derartige Schlussfolgerungen des aufgestellten Satzes kaum erwähnenswerth scheinen, weil davon, zwar ohne denselben bestimmten Ausdruck zu geben, beim Feststellen eines Reactionsvorgangs im Voraus allgemein Gebrauch gemacht wird, so gestattet doch präcise Umschreibung des Grundgedankens auch grössere und bestimmtere Ausdehnung der Folgerungen, welche öfters ein unerwartetes Licht auf die Eigenschaften einer Verbindung werfen.

Im Methylalkohol ($H_3C.OH$) und Methylmercaptan ($H_3C.SH$) ist ein Wasserstoffatom durch Kalium ersetzbar; die Frage, welches der betreffenden Atome dabei verdrängt wird, lässt sich jetzt im Voraus lösen, wenn nur die Unfähigkeit des Methans (CH_4), dagegen die Fähigkeit des Wassers (H_2O) und des Schwefelwasserstoffs (H_2S) Kalium statt Wasserstoff aufzunehmen berücksichtigt wird, m. a. W. die Eigenschaft von Sauerstoff und Schwefel sich in einfachen (Wasserstoff-) Verbindungen, auch als solches, Kalium anzulegen, die Unfähigkeit des Kohlenstoffs dazu unter ähnlichen Umständen findet sich wieder in zusammengesetzten Derivaten, worin beide nebeneinander auftreten. Noch weiter lässt sich hierauf eingehen: bei Berücksichtigung des eigenthümlichen Verhaltens des Schwefels und des Sauerstoffs, welche darin einander scharf gegenüberstehen, dass ersteres Element die Leichtmetalle, letzteres die Schwermetalle bevorzugt, nimmt es jetzt nicht mehr Wunder, diese Eigenschaft, durch einfachen Schwefelwasserstoff und Wasser bekannt im zusammengesetzten Mercaptan und Alkohol wiederzufinden, welche sogar im Namen des ersteren ausgedrückt ist.

Wo zwar in allgemeinen Zügen die chemische Beschaffenheit eines Elementes sich in zusammengesetzten Molekülen wiederfindet, deutet jedoch eine ganze Reihe von Erscheinungen darauf hin, dass dieselbe kleine Aenderungen erfahren hat, welche, da nur dieses das wesentlich geänderte ist, von den

gebundenen Elementen herrühren. Dieser Satz sei in zweiter Linie aufgestellt:

2. Die chemische Beschaffenheit eines Elements wird von den gebundenen Atomen beeinflusst. Sehr bestimmt lässt sich über denjenigen Theil des Einflusses urtheilen, welchen polivalente Elemente in einer ihrer Valenzen bei Bindung der anderen an verschiedenen Atome erfahren. Dazu genügt, Verbindungen aus derartig gebundenen Elementen aufgebaut, in ihrem gegenseitigen Verhalten zu studiren, oder in demjenigen anderen gegenüber zu vergleichen. Die einfachsten Beispiele liefern selbstverständlich die bivalenten Atome, weshalb dafür die Methode der Untersuchung genau angeführt werden soll. Handelt es sich z. B. um die Frage, ob Sauerstoff bei theilweiser Bindung an Kalium (KO—), Wasserstoff (HO—) oder Chlor (ClO—) seine chemischen Eigenschaften ungeändert beibehalten hat, so lässt sich in erster Linie das gegenseitige Verhalten studiren; dazu werden Verbindungen gewählt, welche diese Gruppen (KO, HO, ClO) an verschiedene Elemente (Atomgruppen) gebunden enthalten und diese paarweise zusammengebracht; findet dabei Umtausch der univalenten Atome (resp. Gruppen) statt, so liegt darin ein bestimmter Nachweis für die verschiedenen chemischen Eigenschaften des Sauerstoffs in den zusammengebrachten Molekülen; völlige Gleichheit davon würde allen Grund zur Umwandlung wegnehmen, und doch findet dieselbe statt, wie folgende Reactionen darthun:



$$KOK + HOH = 2KOH; \quad KOK + ClOCl = 2KOCl;$$
$$HOH + ClOCl = 2HOCl; \quad KOH + ClOH = KOCl + HOH;$$
$$KOH + ClOCl = KOCl + HOCl \text{ u. s. w.}$$

In zweiter Linie lässt sich das Verhalten vergleichen beim Zusammenbringen von Molekülen, worin die angeführten Gruppen (KO, HO, ClO) an dieselben Atome (oder Gruppen) gebunden sind, mit anderen Elementen oder Verbindungen; als einfaches Beispiel sei hier die Einwirkung des Kaliums auf

die Wasserstoffverbindungen (K O H, H O H, Cl O H) angeführt, welche zwar in allen Fällen Verdrängung bewirkt, jedoch mit ganz ungleicher Geschwindigkeit, Wärmeentwicklung u. s. w.

Dasselbe lässt sich auf tri- und quadrivalente Atome ausdehnen, wodurch der zweite Satz zur allgemeinen Geltung kommt; nur sei angeführt, dass eine höhere Valenz derartig entstandene Affinitätsänderungen auch in höherem Maasse aufzutreten Gelegenheit giebt; dadurch eben erhält das Studium der angeführten Kohlenstoffderivate einen neuen Reiz, und ist es sogar möglich, beim Vergleich ihrer chemischen Eigenschaften etwas Näheres über die Art der Affinitätsänderung anzuführen.

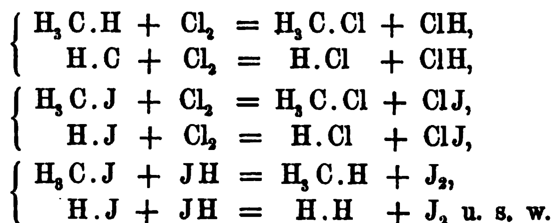
3. Die Affinitätsänderung, welche der Kohlenstoff bei theilweiser Bindung an andere Elemente erfährt, ist mit Uebernahme deren Eigenschaften in gewissem Grade vergleichbar. Aus obigem Beispiele bezüglich Sauerstoff geht schon hervor, dass dessen Neigung sich Kalium anzulegen bei theilweiser Bindung an genanntes Metall, an Wasserstoff und an Chlor eine andere ist, und zwar dieser Reihenfolge nach wächst, ganz wie die Neigung der angeführten Elemente selbst zum Kalium.

Beim Kohlenstoff tritt diese Affinitätsänderung am schärfsten hervor, wenn möglichst viel seiner Valenzen, somit drei, sich dem nämlichen Elemente angelegt haben, weshalb auf deren Studium in derartigen Verbindungen eingegangen werden wird.

a. Einfluss des Wasserstoffs.

Um diesen Einfluss kennen zu lernen, genügt es einen Rückblick zu werfen auf die Seite 27 — 103 angeführten Thatsachen, woraus sich ein Gesammtbild der Kohlenstoffaffinität aufstellen lässt, für den Fall, dass drei seiner Affinitäten sich Wasserstoff angelegt haben (H_3C—); fast überflüssig ist es hier, nochmals anzuführen, dass die Methylgruppe in ihrem chemischen Verhalten dem Wasserstoff nahe kommt, was wohl am klarsten darin hervortritt, dass man in sämmtlichen Reactionsgleichungen, worin das Methyl auftritt,

diese Gruppe durch Wasserstoff zu ersetzen vermag, und dabei entweder identische Gleichungen, oder, soweit nachgeforscht, richtige Reactionsgleichungen erhält, z. B.:



$$\begin{cases} H_3C.H + Cl_2 = H_3C.Cl + ClH, \\ \quad H.C + Cl_2 = H.Cl + ClH, \end{cases}$$
$$\begin{cases} H_3C.J + Cl_2 = H_3C.Cl + ClJ, \\ \quad H.J + Cl_2 = H.Cl + ClJ, \end{cases}$$
$$\begin{cases} H_3C.J + JH = H_3C.H + J_2, \\ \quad H.J + JH = H.H + J_2 \text{ u. s. w.} \end{cases}$$

Es wird diesbezüglich auf Seiten 32, 73 und 103 verwiesen.

b. Einfluss der Halogenen.

Zur Beurtheilung desselben sind die chemischen Eigenschaften der Körper, welche die Gruppe Cl_3C—, Br_3C— und J_3C— enthalten, wie sie auf den Seiten 122—126, 147—152 und 191—193 angeführt sind, maassgebend; speciell sei hier auf das Seite 149 Angeführte Nachdruck gelegt, wo die Thatsachen zusammengestellt sind, worin das geänderte Verhalten des Kohlenstoffs hervortritt; dieselben, wiewohl bis jetzt nicht zahlreich, genügen, um in den chemischen Eigenschaften des an Halogene gebundenen Kohlenstoffs eine gewisse Zuneigung zu denjenigen der genannten Elemente zu erblicken.

c. Einfluss des Sauerstoffs.

Einfache Sättigung dreier Kohlenstoffaffinitäten durch Sauerstoff ist selbstverständlich unmöglich, und die zunächst vorliegende Körpergruppe $\overset{\prime}{X}.C\begin{smallmatrix} / \; O \; \backslash \\ \backslash\!\backslash \, O \quad O \, /\!/ \end{smallmatrix}C.\overset{\prime}{X}$ zählt bis jetzt keine Glieder; nur im Kohlenoxyd ($O = C$), wo zwar nicht dreifache Bindung an Sauerstoff stattfindet, jedoch der Einfluss anderer Elemente ausgeschlossen ist, äussert sich die Affinitätsänderung des Kohlenstoffs in der auf Seite 157—158 angeführten Neigung, sich Metallen anzulegen, überdies in einer gewissen Stabilität dieser Körper, den Metallverbindungen des Methyls gegenüber. Soweit es also hier möglich ist den Einfluss des

Sauerstoffs nachzuweisen, ist derselbe ebenfalls gewissermaassen auf Mittheilung der Eigenschaften zurückführbar.

Um über den Einfluss des Schwefels urtheilen zu können reicht das wenig Bekannte über die Körper $X'.C\left\langle\begin{matrix} & S & \\ & S\;S & \end{matrix}\right\rangle C.X'$ (Seite 136) nicht aus.

d. Einfluss des Stickstoffs.

Hierfür maassgebend ist das Studium der Körper $NC - X'$ (Seite 139—144, 219—228, 234—255) in zweiter Linie derjenigen, welche der Gesammtformel

$$\begin{array}{ccccc} & & N-C-X' & & \\ & /\!/ & & \backslash\!\backslash & \\ X'-C & & & & N \\ & \backslash & & / & \\ & & N{=}C-X' & & \end{array}$$

genügen (Seite 227, 229—234, 268 — 276); die chemischen Eigenschaften, welche der Kohlenstoff in diesen Körpern zeigt, sind ganz verschieden von denjenigen im Methyl, und äussert sich speciell im eigenthümlichen Verhalten der Halogen- (Seite 226) und der Metallverbindungen (l. c. und Seite 248—249), worin sich die Eigenschaften des Stickstoffs selbst erkennen lassen.

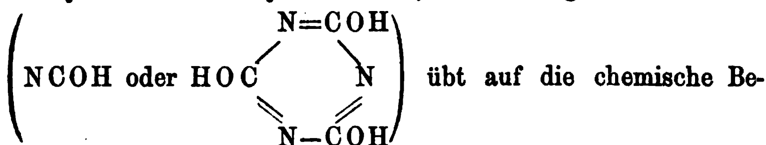
Leider lässt sich dieses Studium nicht weiter führen, weil noch die einfachsten und eben dadurch wichtigsten Körper, wie z. B. PCH u. s. w. fehlen, worin sich der Einfluss anderer Elemente nachweisen liess; dafür bleibt nur übrig die Aenderungen der Kohlenstoffaffinität bei theilweiser Bindung der drei Valenzen an bestimmten Elementen nachzuweisen. In dieser Hinsicht nur dasjenige, worin der Einfluss von Metallen hervortritt: Das Nitromethan $\begin{matrix}O_2N\\H_2\end{matrix}CH$ (Seite 76) unterscheidet sich vom Natriumderivat $\begin{matrix}O_2N\\Na\\H\end{matrix}CH$ (Seite 118), das Chlor- und Bromnitromethan $\begin{matrix}Cl, Br\\H\\O_2N\end{matrix}CH$ (Seite 117) von den entsprechenden Metallverbindungen $\begin{matrix}Cl, Br\\K\\O_2N\end{matrix}CH$ (Seite 137) dadurch, dass in

den beiden ersten Kohlenstoff ein Wasserstoffatom mit Metallen austauscht bei Berührung mit deren Oxyden, während in den letzten genanntes Element dazu unfähig ist, einen Unterschied, der speciell an das angeführte verschiedene Verhalten des Sauerstoffs erinnert, wenn eine seiner Valenzen an Wasserstoff oder an Kalium gebunden ist.

4. Es sei in vierter Linie etwas über die Grösse der Affinitätsänderung angeführt, welchen der Kohlenstoff in einer der Valenzen bei Bindung der anderen an verschiedene Elemente unterliegt. Zuerst stellt sich klar heraus, dass die Halogene in der Fähigkeit, die Eigenschaften des Kohlenstoffs zu beeinflussen, dem Sauerstoff und dieses Element dem Stickstoff nachsteht; sodann ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass dieser Einfluss nicht beim direkt gebundenen Atom aufhört, sondern von diesem weiter durch das Molekül übertragen wird; kurz sei an einigen Beispielen erörtert, wie in dieser Weise Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und der Kohlenstoff selbst beeinflusst werden.

a. Aenderung des Sauerstoffs.

Im Methylalkohol (H_3COH), ganz demjenigen im Wasser vergleichbar, erhält Sauerstoff bei Ersatz des Wasserstoffs im Methyl ganz andere Eigenschaften: Einführung von Sauerstoff selbst, Umführung in Ameisensäure $\left(\begin{matrix}O\\H\end{matrix} COH\right)$, theilt genanntes Element eine Zuneigung zu Metallen mit, welche an die Aenderung des Kohlenstoffs beim Uebergang von Methyl zu Kohlenoxyd erinnert; Einführung von Stickstoff



schaffenheit des Sauerstoffs einen ebenso ausgeprägten Einfluss aus.

b. Aenderung des Schwefels.

Hier lässt sich bei der oberflächlichen Bekanntheit der Schwefelameisensäure nur Mercaptan mit Rhodanwasserstoffsäure vergleichen, wobei jedoch die Aenderung des chemischen Verhaltens unzweideutig ist, und sich wieder in dem leichten Eintreten von Metallen ausdrückt.

c. Aenderung des Stickstoffs.

Die Aenderung der chemischen Eigenschaften lässt sich hier nach zwei Richtungen verfolgen; zunächst findet sich die Fähigkeit des Stickstoffs, im Ammon seinen Wasserstoff mit Metallen umzutauschen, welche sich durch Einführung von Sauerstoff steigert, bei Methyl- und Dimethylamin fast ungeändert wieder, während Ersatz vom Wasserstoff der Methylgruppe durch Sauerstoff (OCNH) die Fähigkeit, Metalle aufzunehmen, bedeutend steigert. Sodann äussert sich das geänderte Verhalten des Stickstoffs in der ungleichen Fähigkeit, seine supplementären Valenzen hervortreten zu lassen, und beispielsweise Chlorwasserstoff aufzunehmen; im Ammon stark ausgeprägt, tritt diese Fähigkeit bekanntlich in den Sauerstoffderivaten zurück; der nämliche Unterschied findet sich in den oben angeführten Verbindungen und Anderen wieder.

d. Aenderung des Kohlenstoffs.

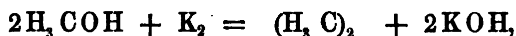
Die Körper, in welche eine hier in Rede stehende Eigenschaftsänderung auftritt, sind die Nitroderivate, worin die chemische Beschaffenheit des Sauerstoffs durch Vermittlung von Stickstoff dem Kohlenstoff mitgetheilt wird.

Zum Abschluss dieser Betrachtungen sei jetzt schon auf den später zu entwickelnden fünften Satz hingewiesen, dass die Mittheilung der Eigenschaften, im Molekül fortschreitend, allmählich erschwächt und verloren geht, als stände die chemische Beschaffenheit der Atome mit einer Bewegung im Zusammenhang, die theilweise beibehalten, zum Theil übertragen wird.

Kaum braucht angeführt zu werden, dass obige Eigenschaften den an und für sich chemisch wenig ausgeprägten Kohlenstoff in den Stand setzen, abwechselnd in seinen Verbindungen eine Rolle zu spielen, die an ganz verschiedene Elemente erinnert.

Dies bezüglich der Thatsachen, welche die Möglichkeit der Lösung früher angeführter Aufgaben in Aussicht stellen; der Angriffspunkt einer Reaction wird hierdurch in vielen Fällen im Voraus bestimmbar, besonders wenn dazu noch Folgendes über die Reactionsgeschwindigkeit ins Auge gefasst wird:

Wie der Kohlenstoff an und für sich überaus träge in seinen chemischen Vorgängen ist, so zeichnen sich auch hierdurch die Kohlenstoffbindungen im zusammengesetzten Molekül aus, sie werden ungleich schwieriger geändert wie Bindungen anderer Atome, wodurch im Allgemeinen die organischen Reactionen sich durch ein langsames Vorgehen ausprägen. Manches, was sich nach obigen Sätzen noch nicht bestimmen liess, wird hierdurch im Voraus feststellbar; nur an einzelnen Beispielen sei es erörtert: Dass beim Angriff von Kalium auf Methylalkohol, -mercaptan, Ameisensäure u. s. w. genanntes Metall sich Sauerstoff oder Schwefel anlegen wird, erhellt aus dem ersten Satz; dass dabei jedoch nicht die Methylgruppe:



$$2H_3COH + K_2 = (H_3C)_2 + 2KOH,$$

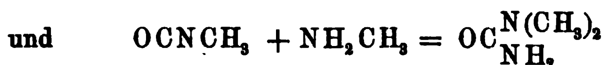
sondern Wasserstoff verdrängt wird:



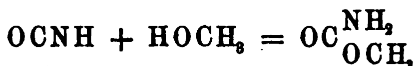
$$2H_3COH + K_2 = 2H_3COK + H_2$$

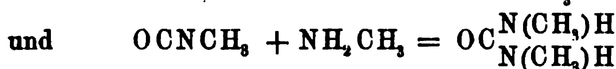
ist erst jetzt ersichtlich. So wird Chlor in Methylamin unbedingt den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff ersetzen, wiewohl beim Eintreten für den Wasserstoff der Methylgruppe die Wärmebildung und die Stabilität des entstandenen Körpers grösser sein werden. Wenn sich Methylalkohol oder Methylamin der Cyansäure und dem Methylcyanat anlegt, wird dabei nicht die Methylgruppe losgerissen:





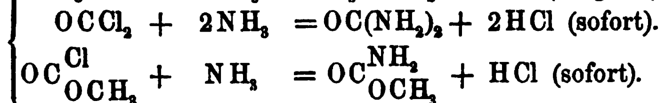
sondern die Wasserstoffatome:

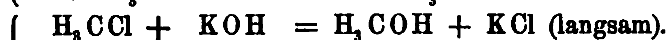


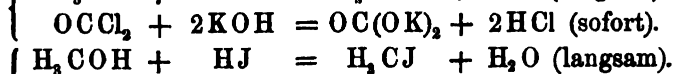


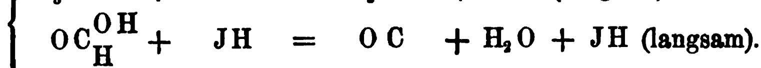
kurz, die Beispiele sind zahllos; nur sei noch angeführt, dass diese Trägheit, dem Kohlenstoff selbst in hohem Maasse eigen, bei dreifacher Bindung an Wasserstoff noch klar hervortretend, jedoch durch andere Elemente, besonders Sauerstoff, so aufgehoben werden kann, dass die Reactionsgeschwindigkeit öfters derjenigen ganz nahe kommt, wo es sich nicht um Aenderung der Kohlenstoffbindung handelt, wodurch sogar Vorgänge in einem Falle nicht oder schwierig stattfinden, welche im anderen äusserst leichte sind; einige Gleichungen mögen dies erörtern, worin eine nicht vorgehende Reaction durch — bezeichnet werden wird:



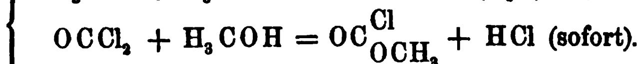




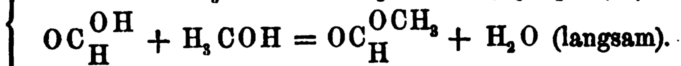


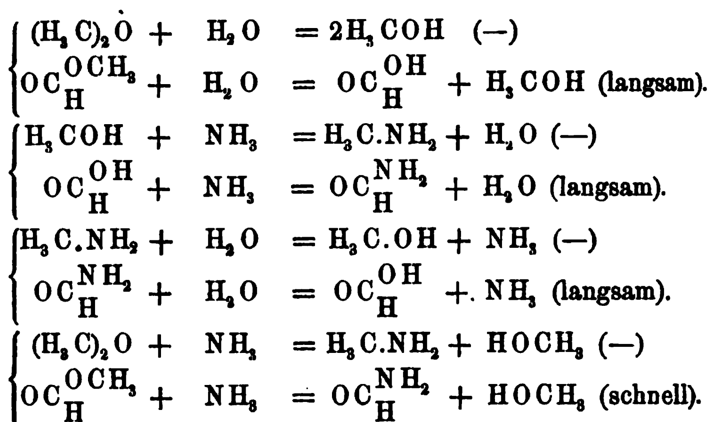












$$\left\{\begin{array}{l}(H_3C)_2O + H_2O = 2H_3COH \quad (-)\\ OC^{OCH_3}_{H} + H_2O = OC^{OH}_{H} + H_3COH \quad \text{(langsam).}\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l}H_3COH + NH_3 = H_3C.NH_2 + H_2O \quad (-)\\ OC^{OH}_{H} + NH_3 = OC^{NH_2}_{H} + H_2O \quad \text{(langsam).}\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l}H_3C.NH_2 + H_2O = H_3C.OH + NH_3 \quad (-)\\ OC^{NH_2}_{H} + H_2O = OC^{OH}_{H} + NH_3 \quad \text{(langsam).}\end{array}\right.$$

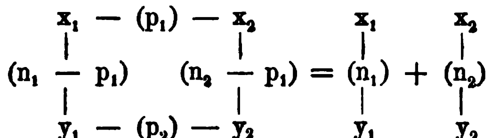
$$\left\{\begin{array}{l}(H_3C)_2O + NH_3 = H_3C.NH_2 + HOCH_3 \quad (-)\\ OC^{OCH_3}_{H} + NH_3 = OC^{NH_2}_{H} + HOCH_3 \quad \text{(schnell).}\end{array}\right.$$

Diese Tabelle wäre nach Belieben mit Hülfe der angeführten Thatsachen auszudehnen. Nur sei als ein der vielen merkwürdigen Beispiele der Zusammenwirkung obiger Sätze das Verhalten von Brommethyl und Bromcyan Ammoniak gegenüber erwähnt. Ersteres greift allmählich an; da hierbei jedoch Wasserstoff durch wasserstofftragenden somit -ähnlichen Kohlenstoff ersetzt wird, bleibt der Stickstoff des Ammoniaks in seinen chemischen Eigenschaften ungeändert und die Einführung von Methylgruppen schreitet weiter; anders beim Bromcyan: fast momentan das erste Wasserstoffatom ersetzend, hört die Einwirkung auf einmal auf, weil dem an Stickstoff tretenden Kohlenstoff die Aehnlichkeit mit Wasserstoff abgeht und somit sein Eintreten die chemischen Eigenschaften des erstgenannten Elements abgeändert hat.

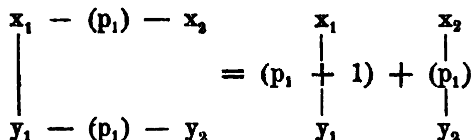
Dass auch hier wieder dieser ändernde Einfluss des Sauerstoffs übertragen wird und mittelbar von anderen Elementen dem Kohlenstoff mitgetheilt werden kann, zeigt u. A. die Nitrogruppe, welche dem Chlorpikrin z. B. zum Umtausch mit Ammon und Guanidinbildung befähigt, wozu der entsprechende Chlorkohlenstoff ungeschickt ist.

Bis dahin war nur von Reactionsvorgängen die Rede wobei Zusammentreten mehrerer Moleküle Bedingung ist; es handelt sich jetzt um kurze Anführung einiges bezüglich Zersetzung und Umwandlung. Die hierher gehörigen That-

sachen passen in die auf Seite 7 aufgestellte Gleichung für die sämmtlichen Einwirkungsformen, wenn dieselbe umgekehrt aufgestellt wird:

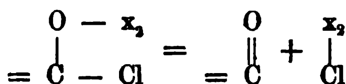


Für den angestrebten Zweck genügt es, dieselbe in einfacher Form zu bringen, indem $n_2 = p_1$, und $n_1 - p_1 = 1$ genommen wird:

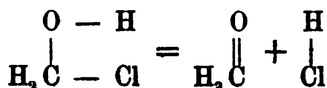


Ist darin y_1 ein Kohlenstoffatom, so lassen sich sämmtliche Umwandlungen folgendermaassen aufstellen:

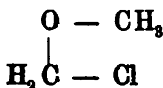
1. y_2 ist ein Halogen, x_1 Sauerstoff:



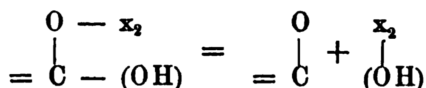
Diese Umwandlung findet allgemein statt wenn x_2 ein Wasserstoffatom ist, und lässt sich dahin bezeichnen, dass am selben Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppe und Halogen unter Austreten von Salzsäure auf einander einwirken. Beispiele davon wurden angeführt:



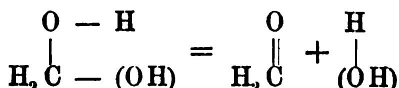
Ersatz des Wasserstoffs durch Methyl bedingt, angeführte Eigenschaften der Kohlenstoffsbindung gemäss, grössere Stabilität, wie in der Verbindung:



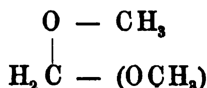
2. y_2 ist eine Hydroxylgruppe, x_1 Sauerstoff:



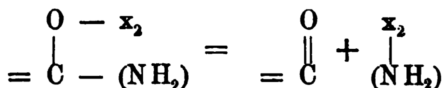
Diese Umwandlung findet allgemein statt, wenn x_2 ein Wasserstoffatom ist, und lässt sich dahin bezeichnen, dass zwei am selben Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppen unter Austreten von Wasser auf einander einwirken. Beispiele davon wurden ebenfalls angeführt:



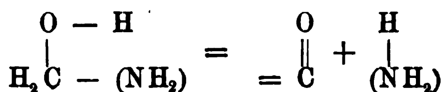
Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Methyl bedingt auch hier Stabilität, wie in der Verbindung:



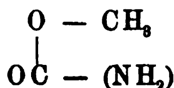
3. y_2 ist eine Amidgruppe, x_1 Sauerstoff:



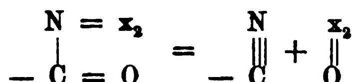
Diese Umwandlung findet meistens statt, wenn x_2 ein Wasserstoffatom ist, und lässt sich dahin bezeichnen, dass am selben Kohlenstoffatom gebundene Hydroxyl- und Amingruppe unter Austreten von Ammon aufeinander einwirken. Beispiele hiervon wurden angeführt:



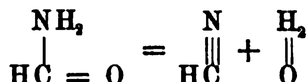
Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Methyl bedingt auch hier Stabilität, wie in der Verbindung:



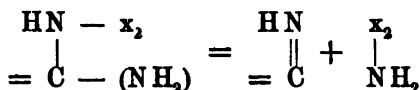
4. y_2 ist ein Sauerstoffatom, x_1 Stickstoff:



Diese Umwandlung findet in der Hitze statt, wenn x_2 zwei Wasserstoffatome sind:



5. y_2 ist eine Amingruppe, $x_1 = NH$:



Diese Umwandlung findet öfters statt, wenn x_2 ein Wasserstoffatom ist, und lässt sich dahin bezeichnen, dass zwei am selben Kohlenstoffatom gebundene Amingruppen unter Austreten von Ammon zu einer Imidgruppe zusammenfallen.

Nachdem bemerkt worden, dass die Zersetzungen, welche zur Kohlenoxyd- oder Carbylaminbildung führen, als von Valenzänderung begleitet, nicht in die Gesammtgleichung fallen, sei erwähnt, dass diese Zersetzungsweisen oder Gruppeneinwirkungen erst nachher unter allgemeine Gesichtspunkte gebracht werden können.



ANSICHTEN

ÜBER DIE

ORGANISCHE CHEMIE.

ZWEITER THEIL.

ANSICHTEN

ÜBER DIE

ORGANISCHE CHEMIE.

VON

DR. J. H. VAN 'T HOFF.

ZWEITER THEIL.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1881.

INHALTSVERZEICHNISS.

EINLEITUNG ZUM ZWEITEN THEILE.

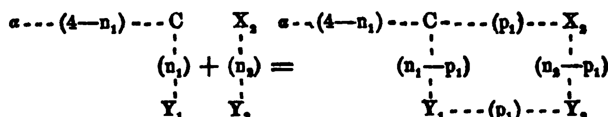
Früher wurde schon der dem zweiten Theile gestellte Zweck bezeichnet als „Kenntniss der chemischen Beschaffenheit vom Kohlenstoff an und für sich und der Aenderungen, welche diese erfährt, wenn genanntes Element sich anderen Atomen oder Atomgruppen anlagert.“ Das Mittel zur Erreichung dieses Zweckes wird ein Gesammtblick sein über die chemischen Umwandlungen, bei welchen die Kohlenstoffbindung eine Rolle spielt, und über die Aenderungen der physikalischen Beschaffenheit, welche dieselben begleiten. Wird eine derartige Umwandlung durch eine allgemeine Gleichung ausgedrückt:

$$(\equiv C).X + Y.Z = (\equiv C).Y + X.Z \text{ [1]},$$

so erzielt die Kenntniss der Umwandlungen selbst diejenige der Grösse der Wärmeentwickelung, welche die Reaction begleitet, und der Geschwindigkeit, womit sie unter bestimmten Umständen stattfindet, während Kenntniss der Eigenschaftsänderungen durch eine Vergleichung der physikalischen Be-

---

[1]) Der Uebersichtlichkeit wegen ist die obige Gleichung angeführt statt der noch allgemeiner (nach S. 7 des ersten Theils) gefassten:



aus Gleichung S. 7 erhalten durch Umwandlung von X_1 in α - - [4—n_1] - - C).

schaffenheit von $(\equiv C) . X$ und $(\equiv C) . Y$ erreicht wird. Die oben in allgemeiner Form ausgedrückte Reaction kann an verschiedenen Kohlenstoffverbindungen $\left(\begin{matrix}\alpha - \\ \beta - \\ \gamma - \end{matrix} C\right) . X$ verfolgt werden in denselben beiden Richtungen; was sich dabei als unabhängig von α, β und γ ergiebt, wird als Ausdruck der „chemischen Beschaffenheit vom Kohlenstoff an und für sich", die von den Aenderungen von α, β und γ herrührenden Unterschiede aber werden als „Aenderungen, welche die Beschaffenheit vom Kohlenstoff erfährt, wenn der letztere sich anderen Atomen oder Atomgruppen anlagert," betrachtet werden.

Die chemischen Umwandlungen am Kohlenstoff sind, von den Kohlenwasserstoffen ausgehend, in fünf Gruppen zusammengestellt:

I. Die Bindung von Kohlenstoff an Chlor, Brom und Jod.
II. Die Bindung von Kohlenstoff an Sauerstoff und Schwefel.
III. Die Bindung von Kohlenstoff an Metalle.
IV. Die Bindung von Kohlenstoff an Stickstoff.
V. Die Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff.

Die durch das Eintreten eines jeden der genannten Elemente oder deren Atomgruppen bedingte Aenderung der physikalischen Beschaffenheit findet dann am Schlusse jedes dieser Abschnitte ihren Platz. Auf Anwendung der gewonnenen Ansichten wird in einem Schlusskapitel eingegangen werden.

I.

Die Bindung von Kohlenstoff an Chlor, Brom und Jod.

Da die Wasserstoffverbindungen als Ausgang gewählt sind, so seien hier die Wärmeentwickelungen zusammengestellt, welche stattfinden bei Bildung von Verbindungen, die Kohlenstoff an Chlor, Brom und Jod gebunden enthalten, und bei Bildung

der entsprechenden Wasserstoffderivate aus den Elementen (bei 15°; das Atomgewicht in Grammen, die Wärme in Calorien):

$C_2 . H_4 . O_2$ (Aldehyd)	gasförmig	40	(C-diamant)
	flüssig	46	
$C_2 . H_3 . Cl . O$ (Chloracetyl)	flüssig	63,5	
$C_2 . H_3 . Br . O$ (Bromacetyl)	„	53,6	(Br-flüssig)
$C_2 . H_3 . J . O$ (Jodacetyl)	„	39	(J-fest).
C . N . H (Cyanwasserstoff) . .	gasförmig	— 14,1	
	flüssig	— 8,4	
C . N . Cl (Chlorcyan)	gasförmig	— 21,5	
	flüssig	— 13,2	
C . N . J (Jodcyan)	fest	— 23,1	
$C_5 . H_{11} . Cl$ (Chloramyl) . . .	flüssig	50	
$C_5 . H_{11} . Br$ (Bromamyl)	„	34	
$C_5 . H_{11} . J$ (Jodamyl)	„	19,5	
$C_4 . H_7 . Cl . O$ (Chlorbutyryl)	„	104,2	
$C_4 . H_7 . Br . O$ (Brombutyryl)	„	92,5	
$C_5 . H_9 . Cl . O$ (Chlorvaleryl)	„	108,5	
$C_5 . H_9 . Br . O$ (Bromvaleryl)	„	95,7	

A. Die Bindung von Kohlenstoff an Chlor.

Die sich hierauf beziehenden Thatsachen lassen sich in drei natürliche Gruppen einreihen:

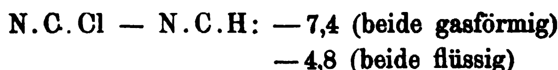
1. Die Einführung des Chlors an der Stelle des dem Kohlenstoff angehängten Wasserstoffs.
2. Die Rückverwandlung des an Kohlenstoff gebundenen Chlors in Wasserstoff.
3. Die durch Chlorsubstitution an Kohlenstoff bedingten Aenderungen der physikalischen Beschaffenheit.

1. Die Einführung des Chlors an der Stelle des dem Kohlenstoff angehängten Wasserstoffs.

Diese Umwandlung, welche beim theilweise an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoff in Aldehyd unter Wärmeentwickelung:


$C_2 . H_3 . Cl . O$ (Chloracetyl) — $C_2 . H_4 . O$: + 17,5 (beide flüssig)

und beim an Stickstoff gebundenen Kohlenstoff in Cyanwasserstoff unter geringer Wärmebindung:



$$N.C.Cl - N.C.H: \; -7{,}4 \text{ (beide gasförmig)}$$
$$-4{,}8 \text{ (beide flüssig)}$$

vor sich geht, findet wahrscheinlich bei Kohlenwasserstoffen unter grösserer Wärmeentwickelung statt, und geht daher im Allgemeinen leicht vor sich.

Die Gleichung, welche sämmtliche diesbezügliche Reactionen umfasst, ist ein specieller Fall derjenigen, die auf S. 1 angeführt wurde, und hat die Form:



$$(\equiv C).H + Cl.Z = (\equiv C).Cl + H.Z.$$

Die Einwirkung wird desto leichter stattfinden, je mehr die Affinität der Gruppe Z zu Wasserstoff diejenige zu Chlor übertrifft, je grösser also die Wärmeentwickelung ist, ausgedrückt durch:



$$H.Z - Cl.Z.$$

Die letztere erlangt in bestimmten Fällen nachfolgende Zahlenwerthe:

Z	Reactionsgleichung.	H.Z — Cl.Z
Cl	$(\equiv C).H + Cl.Cl = (\equiv C).Cl + H.Cl$	22 — 0 = 22 (39,3 i. wäss. L.)
OCl	" + Cl.OCl = " + H.OCl	29,9 —(—8,6) = 38,5 (i. wäss. L.)
OH	" + Cl.OH = " + H.OH	68,4 — 29,9 = 38,5 (i. wäss. Lös.)
ONa	" + Cl.ONa = " + H.ONa	111,8 — 83,3 = 28,5 (i. wäss. Lös.)

Diese Wärmeentwickelung übersteigt sogar beim Chlor die Wärmebindung bei der Chlorirung des Cyanwasserstoffes bedeutend (22 — 7,4 = 14,6), so dass auch letztere vermittelst Chlor möglich ist (Theil I. S. 219), wodurch dann ferner die untersuchten organischen Wasserstoffverbindungen, der Mehrzahl nach wahrscheinlich unter Wärmeentbindung chlorirbar, in Chlorverbindungen umgewandelt werden können. Chloroxyd, unterchlorige Säure und unterchlorigsaure Salze, speciell die beiden ersteren, würden sich zur Chloreinführung ganz besonders eignen, wenn nicht begleitende Oxydationsvorgänge störend wirkten. Dass diese Einführung dennoch möglich ist, wird

dargethan durch die Chloroform- und Chlorpikrinbildung vermittelst Hypochlorite, die Chlorirung der Benzoësäure durch Chlorkalk (J. B. 1869, 555[1]), des Benzols und des Acetons durch unterchlorige Säure (J. B. 1867, 644; 1871, 530), der Essigsäure durch Chloroxyd (J. B. 1868, 505) u. s. w.

Die Mittel, welche die Chloreinführung und die Reactionen im Allgemeinen erleichtern, sind zweierlei Art, einerseits solche, welche die bei der Reaction entwickelte Wärmemenge erhöhen und hierdurch die Reaction nicht nur erleichtern, sondern auch erst ermöglichen können, andererseits diejenigen Mittel, welche bloss die Geschwindigkeit des Vorganges erhöhen.

Die Wärmeentwickelung kann erhöht werden:

1. Durch Ersatz des chlorirenden Körpers (Cl.Z) durch ein Gemenge, aus welchem sich Chlor unter Wärmeentwickelung bilden kann. Das Chlor wird z. B. ersetzt durch Salzsäure und einen oxydirenden Körper; zwar würde in Wasser die Chlorbildung aus Salzsäure und Sauerstoff unter Wärmebindung stattfinden ($H_2.O - 2\ (H.Cl.Aq) = 68{,}4 - 78{,}6 = -10{,}2$[2]), doch die Sauerstoffabgabe kann das Zeichen der Wärmetönung umkehren, wie aus der Tabelle für oxydirende Verbindungen in dem zweiten Abschnitt ersichtlich werden wird. Kräftig chlorirend können jedoch auch, da die Substitution durch Chlor selbst bedeutende Wärmeentwickelung bewirkt, diejenigen Mischungen oder Körper wirken, welche das Chlor unter Wärmebindung abstehen, z. B. Salpetersäure (J. B. 1871, 357), chlorsaures oder chromsaures Kali und Salzsäure (J. B. 1867, 355), Pentachlorphosphor und Chlorantimon (J. B. 1876, 304), Chlorjod, Chlorschwefel und schwefligsaures Chlor (J. B. 1877, 372; 1867, 608), das Chlorid der untersalpetrigen Säure (J. B. 1871, 357) u. s. w.

---

[1]) J. B. = Jahresbericht.

[2]) Findet eine derartige Umwandlung in concentrirter oder in erwärmter Lösung statt, so kann die Salzsäure theilweise als ungelöst betrachtet werden, und deren Oxydation ist von Wärmeentwickelung begleitet (68,4 — 44 = 24,4).

2. Durch Umwandlung des Reactionsnebenproductes (H.Z) unter Wärmeentwickelung; ist letzteres z. B. Salzsäure, so kann die Anwesenheit von Alkalien diese Wärmeentwickelung bewirken (KOH + HCl in Wasser 13,7) (Theil I. S. 148). Selbstverständlich sind hier Nebenreactionen zu vermeiden. Auch die Einwirkung von Chlor auf Salze (z. B. benzoësaures Silber) in Wasser, wobei die nach der Substitution freiwerdende Salzsäure unter Wärmeentwickelung das Salz zerlegt, muss hierher gezählt werden (J. B. 1869, 303).

Die Geschwindigkeit der Chlorirung kann erhöht werden:

1. Durch das Licht. In dieser Richtung ist speciell gefunden worden, dass die Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte beschleunigt wird.

2. Durch die Wärme. Auch da, wo Temperatursteigerung die Wärmetönung der Reaction fast ungeändert lässt und dieselbe positiv ist, so dass von Wärmezufuhr nicht die Rede sein kann (z. B. bei Einwirkung von Chlor auf Methan), wirkt Erwärmung beschleunigend; zum Theil mag dies dem öfteren Zusammentreffen der Moleküle (was durch einfache Druckzunahme auch zu bewirken wäre), zum Theil dem Zusammentreffen unter grösserer Geschwindigkeit, zum Theil innerer Aenderung des Bewegungszustandes im Molekül selbst (wahrscheinlich derjenigen durch Licht hervorgebracht vergleichbar) zuzuschreiben sein. Elektricität, wiewohl nicht in diesen Reactionen versucht, wird wahrscheinlich dasselbe bewirken.

3. Durch die Anwesenheit von Körpern, welche mit Chlor (oder im Allgemeinen mit dem chlorirenden Cl.Z) eine Verbindung eingehen, die bei der Reactionstemperatur der Dissociation unterliegt, wie Jod, Chlorantimon (J. B. 1868, 354), Chlorphosphor (J. B. 1869, 505), Chlormolybdän (J. B. 1875, 288) u. s. w. Es sei hier bemerkt, dass, abgesehen von geänderten thermischen Verhältnissen, die neugebildeten von den schon lange im Gleichgewichte verkehrenden Molekülen im inneren Bewegungszustande verschieden sein müssen, wo-

durch auch diese Art der Reactionsbeschleunigung mit derjenigen unter 1 und 2 vergleichbar wird[1]).

4. Durch die Anwesenheit von Körpern, welche das Chlor auf der Oberfläche verdichten (z. B. Blutkohle. J. B. 1876, p. 307). Derartige gechlorte Körper sind vollkommen denjenigen in 3 an die Seite zu stellen, indem sie sich ganz wie in Dissociation verkehrende Chlorverbindungen verhalten und demgemäss eine fortwährende Neubildung von Chlormolekülen bedingen.

Sämmtliche Mittel, welche die Chlorirung zu beschleunigen im Stande sind, lassen sich demnach wahrscheinlich auf folgende Principien zurückführen:

a. Steigerung der Zahl des Zusammentreffens (an und für sich bewirkbar durch Zusammendrücken im gasigen Zustande);
b. Steigerung der Geschwindigkeit beim Zusammentreffen (was wohl auf Verkleinerung der Minimalentfernung herauskommt, wie sie an und für sich bewirkbar wäre durch Zusammendrücken im flüssigen Zustande);
c. Aenderung des inneren Bewegungszustandes im Molekül (an und für sich durch das Licht bewirkbar[2]).

Der bisher betrachteten Umwandlung des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs im Allgemeinen sei Einiges über den Einfluss des dem Kohlenstoff anhängenden Wasserstoffs auf diese Reaction angereiht. Dass dieser Einfluss sehr bedeutend ist, drückt sich scharf in der Umkehrung der Wärmetönung beim Chloriren des Cyanwasserstoffs zu Chlorcyan und

---

[1]) Es sei noch bemerkt, dass Körper, wie $SbCl_3$, auch derart wirken, dass die directe Chlorirung durch zwei nach einander vor sich gehende Reactionen vertreten wird, ausgedrückt durch:



$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5 \text{ und } SbCl_5 + Y.H = SbCl_3 + Y.Cl + ClH$$

und somit die hierbei erfolgende Beschleunigung der Reaction darin ihren Grund findet, dass zwei nach einander stattfindende Umwandlungen zur Vollendung weniger Zeit erfordern, als eine einzige und directe, welche übrigens zu dem gleichen Ziele führt.

[2]) Die Bemerkung [1]) berührt ein viertes Beschleunigungsprincip, auf welches nachher eingegangen wird.

des Aldehyds zu Chloracetyl aus (S. 3 und 4); vorübergehend sei bemerkt, dass das Herabdrücken der Affinität zu Chlor, derjenigen zu Wasserstoff gegenüber, bei dreifacher Bindung an Stickstoff statt an Sauerstoff und Methyl (Betrachtungen auf S. 103 u. 281 des ersten Theiles gemäss) zu erwarten war (thermisch findet sich dieses Herabdrücken wieder in $N.Cl_3$ (— 38,1) — $N.H_3$ (26,7) < $O.Cl_2$ (— 15,2) + $H.Cl$ (22) — $O.H_2$ (57,2)). Es fehlen jedoch die Zahlen, um auf diesem Grunde weiter zu gehen, und zur weiteren Beurtheilung des in Rede stehenden Einflusses liegen nur die folgenden beiden Methoden vor:

1. Vergleichung der Leichtigkeit, mit welcher die Reaction in verschiedenen Kohlenstoffverbindungen vor sich geht.
2. Vergleichung der Leichtigkeit, mit welcher sie an verschiedenen Kohlenstoffatomen in demselben Molekül stattfindet.

Wenn in diesem Abschnitte nur der Einfluss von an Kohlenstoff gebundenem Chlor und Wasserstoff in's Auge gefasst wird, so scheint man nach Anwendung der erstgenannten Methode zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die Chlorirung mittelst Ersatzes von Wasserstoff am Kohlenstoff durch Chlor erschwert wird, daher bei CH_4 leichter vor sich geht, als bei CH_3Cl, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, und dass die Geschwindigkeit dieser Chlorirung unter gleichen Umständen stärker herabgedrückt wird, als im Verhältnisse von 4 : 3 : 2 : 1, was einfach der Zahl der angreifbaren Wasserstoffatome entspräche; es fehlen jedoch diesbezügliche quantitative Beobachtungen.

Nach der zweiten Methode hat sich thatsächlich Folgendes ergeben:

Chlorirung der Kohlenwasserstoffe:

1. $H_3C.CH_2.CH_3$ giebt die beiden möglichen: $H_2CCl.CH_2.CH_3$ und $H_3C.CHCl.CH_3$; bei Anwesenheit von Jod nur ersteres (J. B. 1868, 436; 1869, 356).

2. $H_3C.CH_2.CH_2.CH_3$ giebt $H_2CCl.CH_2.CH_2.CH_3$ (J. B. 1867, 577).

3. $(H_3C)_3CH$ giebt $(H_3C)_3CCl$ und verwandelt sich leichter als 2 (l. c.).

4. $H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ giebt $H_3C.CHCl.CH_2.CH_2.CH_3$ und $H_2CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (J. B. 1871, 366).

5. $H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ giebt $H_3C.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ und $H_2CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (J. B. 1870, 499; 1871, 366; 1875, 282).

6. $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CHCH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ giebt $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CHCH\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}$ (Constitution aus dem Siedepunkt berechnet; J. B. 1867, 567).

7. $H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ giebt $H_3C.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ und $H_2CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (J. B. 1871, 366; 1875, 282).

8. $H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ giebt $H_3C.CHCl.CH_2.CH_2.CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ und eine Verbindung, welche die Gruppe CH_2Cl enthält (J. B. 1873, 346).

9. $H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ giebt $H_3C.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ und $H_2CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$; ein anderes aus Jodoctyl dargestelltes Octan gab $H_2CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ und vielleicht $H_3C.CH_2.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (anwesendes Jod kann hier eine Rolle spielen; J. B. 1869, 367, 369).

10. $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH_2.CH_2.CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ giebt $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH_2.CH_2.CH\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH_2.CHCl.CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ (J. B. 1877, p. 366); auch hier hat die Anwesenheit von Jod auf die Art des Products Einfluss (J. B. 1867, 567).

11. $C_6H_5.CH_3$ giebt in der Wärme $C_6H_5.CH_2Cl$; kalt, oder bei Anwesenheit von Jod oder Chlormolybdän (J. B. 1875, 373) auch in der Wärme $C_6H_4Cl.CH_3$ (1 . 4 und etwas 1 . 2).

12. $C_6H_5.CH_2.CH_3$ giebt in der Wärme $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$ (J. B. 1869, 413; 1874, 389).

13. $C_6H_4(CH_3)_2$ (1 . 2) giebt in der Wärme $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}$.

14. $C_6H_4(CH_3)_2$ (1 . 3) giebt in der Wärme $C_6H_4 \cdot {CH_3 \atop CH_2Cl}$; kalt, oder bei Anwesenheit von Jod auch in der Wärme $C_6H_3Cl(CH_3)_2$.

15. $C_6H_4(CH_3)_2$ (1 . 4) wie (1 . 3).

16. $C_6H_4{CH_3 \atop CH_2CH_2CH_3}$ (1 . 4) giebt bei Anwesenheit von Jod: $C_6H_3Cl{CH_3 \atop CH_2CH_2CH_3}$ (J. B. 1877, 405).

17. $C_6H_5 . C_6H_5$ giebt $C_6H_4Cl . C_6H_5$ (1 . 4) und etwas (1 . 2) (J. B. 1874, 404; 1877, 414).

Chlorirung der gechlorten Kohlenwasserstoffe.

18. $H_3C . CH_2Cl$ giebt $H_3C . CHCl_2$ (J. B. 1871, 383), vielleicht daneben etwas $CH_2Cl . CH_2Cl$ (J. B. 1870, 610).

19. $H_3C . CHCl_2$ giebt $H_3C . CCl_3$ und $CH_2Cl . CHCl_2$ (J. B. 1870, 435; 1873, 320).

20. $H_2CCl . CHCl_2$ giebt $H_2CCl . CCl_3$ (J. B. 1870, 435).

21. $H_3C . CCl = CH_2$ giebt $CH_2Cl . CCl = CH_2$ und $CH_3 . CCl = CHCl$ (J. B. 1871, 404; 1872, 323) (bei Einwirkung von Chlor im Schatten).

22. $H_3C . CH_2 . CH_2Cl$ giebt $H_3C . CHCl . CH_2Cl$ (J. B. 1869, 357).

23. $H_3C . CHCl . CH_3$ giebt $H_3C . CCl_2 . CH_3$ u. $H_3C . CHCl . CH_2Cl$; bei Anwesenheit von Jod nur letzteres (J. B. 1871, 376).

24. $H_3C . CHCl . CH_2Cl$ scheint die drei möglichen Substitutionsproducte zu geben (J. B. 1872, 330; 1876, 341).

25. C_6H_5Cl giebt $C_6H_4Cl_2$ (1 . 4) und daneben (1 . 2); die Menge des letzteren nimmt bei schneller Chloreinführung zu (J. B. 1875, 362, 364).

26. $C_6H_4Cl_2$ (1 . 4) giebt $C_6H_3Cl_3$ (1 . 2 . 4) (J. B. 1876, 373).

27. „ (1 . 2) „ „ „ „

28. $C_6H_3Cl_3$ (1 . 2 . 4) giebt $C_6H_2Cl_4$ (1 . 2 . 4 . 5) (J. B 1876, 373).

29. Die gechlorten Toluole verhalten sich wie Toluol und nehmen in der Wärme das Chlor in die Gruppe CH_3, kalt, und bei Anwesenheit von Jod auch in der Wärme in die Gruppe C_6H_5 (J. B. 1867, 660; 1868, 360 u. s. w.) Das in die C_6H_5-Gruppe tretende Chlor kommt hauptsächlich in die Parastellung (1 . 4) (J. B. 1873, 356). $C_6H_4Cl(CH_3)$ (1.4; 1 = CH_3) giebt bei Anwesenheit von Molybdänchlorid auch in der Wärme $C_6H_3Cl_2$ (CH_3) (1.3.4) und ein isomeres Product (J. B. 1875, 373).

30. Auch bei $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ aus $C_6H_4(CH_3)_2$ (1.3) tritt bei Anwesenheit von Jod das zweite und dritte Chloratom in C_6H_3.

31. $C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl)$ (1.4) giebt in der Wärme $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (J. B. 1870, 535; 1876, 607).

32. $C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl)$ (1.2) giebt in der Wärme $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ und $C_6H_4(CH_3)(CHCl_2)$ (J. B. 1876, 607).

33. $C_6H_5.C_6H_4Cl$ (1.4) giebt $C_6H_4Cl.C_6H_4Cl$ (beide 1.4) (J. B. 1866, 463).

Zum Zwecke einiger Bemerkungen über diese Thatsachen ist zunächst der dabei stattfindende Substitutionsvorgang im Nachfolgenden näher entwickelt.

1. Wirkt in der Raumeinheit eine gewisse Menge Chlor (p Moleküle) auf eine entsprechende Menge (p Moleküle) eines substituirbaren Körpers Y.H, beide in Gasform ein und ändert sich während der Reaction, welche nach der Gleichung:



$$Y.H + Cl_2 = Y.Cl + ClH$$

stattfindet, weder Volum noch Temperatur, so ist nach einer gewissen Zeit eine Menge x (in Molekülen) des Reactionsproducts gebildet; die Einwirkungsgeschwindigkeit ist sodann (Theil I. S. 10):

$$\frac{d.x}{d.t} = c\,(p - x)^2 \text{ oder } \frac{d.x}{(p-x)^2} = c\,d.t,$$

woraus $\frac{1}{p-x} = c\,t + K$, und (da für $t = o$ auch $x = o$) $K = \frac{1}{p}$,

$$\text{also } x = \frac{p^2\,c\,t}{1 + p\,c\,t} \quad (t = o, x = o;\ t = \infty, x = p) \quad \ldots (1)$$

2. Wirkt unter denselben Umständen Chlor auf ein Gemenge von p_1 Molekülen $Y_1.H$ und p_2 Molekülen $Y_2.H$ ein, so gehen neben einander zwei Reactionen vor sich; sind nach einer gewissen Zeit resp. x_1 und x_2 (in Molekülen) von den beiden Reactionsproducten gebildet, so sind die Einwirkungsgeschwindigkeiten:

$$\frac{d.x_1}{d.t} = c_1 (p - x_1 - x_2)(p_1 - x_1) \text{ und } \frac{d.x_2}{d.t} = c_2 (p - x_1 - x_2)(p_2 - x_2),$$

$$\text{somit } \frac{c_2\, d.x}{p_1 - x_1} = \frac{c_1\, d.x_2}{p_2 - x_2},$$

woraus $c_2 l.(p_1 - x_1) = c_1 l.(p_2 - x_2) + K$, und (da für $x_1 = o$ auch $x_2 = o$) $K = c_2 l.p_1 - c_1 l.p_2$,

$$\text{also } \left(1 - \frac{x_1}{p_1}\right)^{c_2} = \left(1 - \frac{x_2}{p_2}\right)^{c_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

wodurch sich bei Bekanntsein von c_1 und c_2 aus (1) das Verhältniss zwischen x_1 und x_2, welches unabhängig von Zeit und Chlormenge ist, bestimmen lässt.

3. Vollkommen hiermit vergleichbar ist der Fall, dass Chlor einen Körper wie $CH_3.CH_2Cl$ angreift, wobei nebeneinander die Bildung zweier Substitutionsproducte ($CH_3.CHCl_2$ und $CH_2Cl.CH_2Cl$) vor sich gehen kann; in diesem Falle ist jedoch $p_1 = p_2$, und also:

$$\left(1 - \frac{x_1}{p_1}\right)^{c_2} = \left(1 - \frac{x_2}{p_1}\right)^{c_1} \quad \dots\dots\dots\dots (3)$$

woraus sich ebenfalls die Unabhängigkeit von dem Verhältnisse zwischen x_1 und x_2 von Zeit und Chlormenge ergiebt.

4. Schliesslich handelt es sich um das Fortschreiten der Substitution nach Eintreten eines ersten Chloratoms. Wirken beispielsweise unter obigen Umständen p Moleküle Chlor auf q CH_4 ein, so wird CH_3Cl-Bildung erfolgen und gleichzeitig CH_2Cl_2-Bildung anfangen; nimmt man der Einfachheit wegen an, dass die Einwirkung dabei aufhört, so mögen nach einer

gewissen Zeit x Moleküle CH_3Cl und y Moleküle CH_2Cl_2 gebildet sein; die Reactionsgeschwindigkeiten sind dann:

$$\frac{d.x}{d.t} = (p - x - y) \{ c_1 (q - x - y) - c_2 x \} \text{ und } \frac{d.y}{d.t} = c_2 x (p - x - y),$$

$$\text{somit } c_2 x d.x = \{ c_1 (q - x - y) - c_2 x \} d.y,$$

$$\text{woraus } c_1 l. \{ c_2 x + c_1 (y - q) \} = c_2 l. (y - q + x) + K,$$

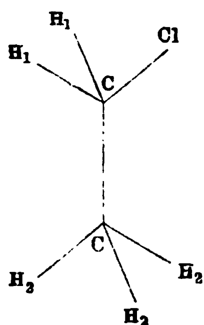
$$\text{und (da für } x = o \text{ auch } y = o) \; K = c_1 l. (- c_1 q) - c_2 l. (- q),$$

$$\text{also } c_1 l. \frac{c_1 (q - y) - c_2 x}{c_1 q} = c_2 l. \frac{q - x - y}{q} \quad \ldots (4)$$

Da die Untersuchungen auf organischem Gebiete in den letzten Jahrzehnten, hauptsächlich die Constitutionsbestimmung bezweckend, fast immer mehr qualitativer Art waren, und in erster Linie das Auftreten eines bestimmten Körpers, nicht die Menge, worin derselbe auftrat, beobachtet wurde, so können diesen mathematischen Entwickelungen keine Zahlen zur Seite gestellt werden, sondern es ist nur hier und da aus den Beobachtungsdaten ein roher Vergleich der Einwirkungsgeschwindigkeiten möglich. Doch sind die obigen Formeln in der Absicht entwickelt, um dadurch in aller Schärfe Dasjenige auszudrücken, was die Kenntniss der Substitution im ganzen Umfange dann erzielen muss, wenn diese Einwirkung nicht mehr lediglich als Hülfsmittel zur Constitutionsbestimmung, sondern selbstständig studirt wird.

Das Verhältniss der Chlorirbarkeit von CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ würde sich dann ausdrücken in dem Verhältnisse der Einwirkungscoefficienten von Chlor auf einen jeden dieser Körper unter bestimmten Umständen, und dem auf S. 8 Angeführten gemäss würde $c_1 : c_2 : c_3 : c_4 > 4 : 3 : 2 : 1$ sein. Hiermit wäre die Möglichkeit gegeben, einen Einblick in die Einwirkung von Chlor auf CH_4 im ganzen Umfange zu gewinnen. Es würde sich herausstellen, dass die Einwirkungscoefficienten (deren Bedeutung für die organische Chemie mir gleich zu stehen scheint mit derjenigen der thermischen Be-

stimmungen in der anorganischen) mit der Temperatur sowie mit dem zur Chlorirung verwendeten Körper u. s. w. sich ändern. Kenntniss dieser Zahlen vorausgesetzt, erhielt es ein neues Interesse, die Einwirkung von Chlor auf einfache Körper in ihrer Verschiedenheit mit dem Angriff auf complicirte Moleküle an verschiedenen Stellen zu vergleichen und zu sehen, in wie weit die einfacheren Versuchsergebnisse sich den zusammengesetzteren anschliessen. Anscheinend findet ein derartiger Anschluss zwar nicht statt, weil die Erschwerung der Chlorirbarkeit in einfachen Molekülen einen Angriff im unchlorirten Theile des zusammengesetzteren vorauszusetzen scheint, und eben findet beim Chloräthyl z. B. derselbe gerade in der Gruppe CH_2Cl statt. Jedoch drückt, ohne Kenntniss der quantitativen Verhältnisse bei Chlorirung von CH_4, CH_3Cl und $CH_3 . CH_2Cl$ unter gleichen Umständen, diese Thatsache nur aus, dass durch eingetretenes Chlor der benachbarte Kohlenstoff in einer bestimmten Richtung stärker beeinflusst wird, als der direct gebundene. Bei Annahme von nach den Ecken eines Tetraëders gerichteten Valenzen des Kohlenstoffs ist dies nicht unmöglich; denn die anziehende Wirkung des Chlors kann, mit den Richtungen H_2 — C mehr zusammenfallend, als mit den Richtungen H_1 — C, die Anziehung des Kohlenstoffs auf H_2 mehr verstärken als auf H_1, in Folge dessen H_2 schwieriger durch neues Chlor zu ersetzen wäre.



Dies nur, um einen Einwand zu beseitigen, der das Weitergehen in der angedeuteten Richtung als fruchtlos erscheinen liesse.

Dass unter Umständen (in der Wärme, bei Anwesenheit von Jod u. s. w.) eine andere Stelle des Moleküls angegriffen wird, als sonst (siehe 1, 9, 10, 11, 14, 15, 21, 23, 29 u. s. w.), lässt sich zurückführen, auch bei einfachen Verbindungen, auf eine Aenderung der Einwirkungscoefficienten mit den Umständen, und auf eine ungleiche Aenderung dieser Coefficienten

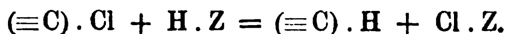
bei verschiedenen Körpern. Schliesslich sei bemerkt, dass die Menge des Chlors, also die Geschwindigkeit der Substitution, nur in so weit auf das Verhältniss der Producte Einfluss haben kann, als dabei die Temperatur sich ändert (25).

---

2. Die Rückverwandlung des an Kohlenstoff gebundenen Chlors in Wasserstoff.

Gegenüber den S. 4 aufgestellten Betrachtungen bezüglich der Leichtigkeit, womit an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff in Chlor verwandelbar ist, wird im Allgemeinen die Rückbildung des wasserstoffhaltigen Körpers eine schwierigere Aufgabe sein.

Die Gleichung, welche sämmtliche diesbezügliche Reactionen umfasst, ist wieder ein specieller Fall derjenigen, welche auf S. 1 angeführt wurde, und gestaltet sich:



$$(\equiv C).Cl + H.Z = (\equiv C).H + Cl.Z.$$

Die Einwirkung wird desto leichter stattfinden, je mehr die Affinität der Gruppe Z zum Chlor diejenige zum Wasserstoff übertrifft, je grösser also die Wärmeentwickelung ist, ausgedrückt durch:



$$Cl.Z - H.Z.$$

In dem einzigen Falle, von welchem hier die Rede sein wird, namentlich für Z = H, erlangt diese Wärmebildung den Werth 22 (39,3 in wässriger Lösung); da dieser Werth noch die Wärmeabsorption (17,5) bei Umwandlung von Chloracetyl in Aldehyd übersteigt, so ist der Wasserstoff im Stande, die Reduction von an Kohlenstoff gebundenem Chlor zu bewirken: CCl_4, C_2Cl_4, $C_{10}Cl_8$ geben mit Wasserstoff bei beginnender Rothglühhitze CH_4, C_2H_4, $C_{10}H_8$ u. s. w. (J. B. 1857, 267).

Die Reaction kann wieder erleichtert werden, entweder durch Erhöhung der dabei entwickelten Wärmemenge, oder durch einfache Beschleunigung auf anderem Wege.

Die Wärmeentwickelung vermehrt sich:

1. Durch Ersatz des Wasserstoffs durch ein Gemenge oder eine Verbindung, aus welcher sich genanntes Element unter

Wärmeentwickelung bilden kann. Solche Gemenge sind in erster Linie Wasser und sauerstoffentziehende Mittel, insbesondere Metalle; denn da die Bildungswärme des Wassers constant $H_2 . O = 68{,}4$ (also pro H 34,2) ist, so hängt die Fähigkeit dieser Reductionsgemische lediglich (in Bezug auf Wärmebildung) von der Verbindungswärme der Metalle zu Oxyd oder Hydroxyd ab.

Es seien hier zur nachherigen Verwendung diese Zahlen eingeschaltet:

K . O . H . Aq	116,5,	also Wärmebildung	pro	H	48,1
Na . O . H . Aq	111,8,	„	„		43,4.

(In den Amalgamen sind diese Wärmebildungen durch Bindung des Kaliums und Natriums an Quecksilber im Maximum um resp. 20,3 und 10,3 herabgedrückt, so dass die Verwendung des Natriums in dieser Form der des Kaliums vorzuziehen ist.)

Li . O . H . Aq	117,4,	also Wärmebildung	pro	H	49,—
Ca . O . Aq	149,5	„	„	„	40,5
Ba . O . Aq	158,3	„	„	„	44,9
Mg . O . H_2O	149	„	„	„	40,3
Al . O_3 . H_3	296,9	„	„	„	30,6
Mn . O . H_2O	94,8	„	„	„	13,2
Zn . O . H_2O	82,7	„	„	„	7,1
P . O_3 . H_3 . Aq	227,6	„	„	„	6,9
PO_3H_3 . O . Aq	77,7	„	„	„	4,4
SO_2 . O . Aq	71,3	„	„	„	1,2

Allgemeine Verwendung findet Natriumamalgam; jedoch ist auch mit Erfolg Magnesium (J. B 1877, 324) und Zink (J. B. 1857, 267; 1876, 322) zu diesem Zwecke verwendet worden.

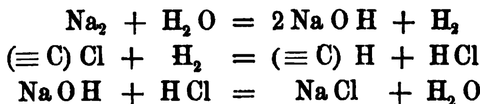
In zweiter Linie kommen als Gemenge zu dem genannten Zwecke in Betracht Säuren und solche Körper, welche den Wasserstoff der ersteren unter Wärmebildung ersetzen; also im Allgemeinen Metalle. Die Wärmebildung, welche in diesem Falle pro H stattfindet, übersteigt die oben angegebenen Werthe

um diejenige Wärme, welche die Neutralisation der oben entstandenen Oxyd- oder Oxydhydratmenge begleitet. In den nachstehenden Fällen erhält die Wärmebildung folgende Grösse:

	Schwefelsäure.	Salzsäure.	Essigsäure (verdünnt).
Magnesium	55,9	54,1	—
Natriumamalgam .	49	46,8	46,4
Aluminium	41,1	39,9	—
Zink	18,8	16,9	16
Eisen	12,1	10,3	9,6
Zinn	—	1,2 (18,6 concentrirt)	—

An der Stelle von Gemengen, welche Wasserstoff unter Wärmeentwickelung abgeben, können auch Verbindungen benutzt werden, welche dasselbe thun; als solche z. B. Jodwasserstoff, der unter dem Siedepunkte des Jods mit 6,2, über jenem Siedepunkte mit 0,6 Cal. ein Gramm Wasserstoff abspaltet, und sich daher eignet, Chlorverbindungen in die entsprechenden Wasserstoffderivate zu verwandeln (J. B. 1867, 344). Die Anwendung von Phosphor und Jod- (J. B. 1862, 321) oder Chlorwasserstofflösung stellt sich bezüglich der Wärmebildung mit derjenigen von Phosphor und Wasser gleich, wobei pro H 6,3 (bei Bildung von Phosphorsäure), 6,9 (bei Bildung von phosphoriger Säure) entwickelt wird (siehe S. 16).

2. Die S. 6 in zweiter Linie genannte Gruppe von Gemengen, welche Erhöhung der Wärmebildung erzielen, führt die bei der Reduction entstandene Salzsäure in andere Körper, namentlich Salze, über. Bei Anwendung von Wasser und Metallen findet dieselbe Umbildung schon ohne Weiteres statt:



$$Na_2 + H_2O = 2\,NaOH + H_2$$
$$(\equiv C)\,Cl + H_2 = (\equiv C)\,H + HCl$$
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

und die früher angegebene pro H gebildete Wärmemenge muss daher vermöge dieser fernerweiten Reaction immer um die

Hälfte der Neutralisationswärme vom pro H entstandenem Oxyd oder Hydroxyd mit Salzsäure vermehrt werden. Dessen ungeachtet bleibt die ganze Wärmemenge unter derjenigen, welche bei Verwendung von Säuren gebildet wird; derartige Reductionen finden demnach in saurer Lösung unter grösserer Wärmeentwicklung statt.

Die Geschwindigkeit dieser Reductionen kann vermehrt werden:

1. Durch Erwärmung (J. B. 1857, 266), bei Einwirkung von freiem Wasserstoff.
2. Durch Anwesenheit von Körpern, welche mit Wasserstoff Verbindungen eingehen, die bei der Reactionstemperatur der Dissociation unterliegen, oder welche den Wasserstoff auf ihrer Oberfläche verdichten, wie Palladium und Kohle.
3. Durch Elektricität. Schon längst wurde die Reduction statt durch Zink und Wasser durch Zinkelektroden und Wasser ausgeführt (J. B. 1857, 266); Gladstone und Tribe, auf demselben Principe fussend, benutzen mit Kupfer bekleidetes Zink.
4. Das Ersetzen der directen Reaction durch mehrere indirecte, welche zusammen dieselbe Umwandlung veranlassen und dennoch in kürzerer Zeit vor sich gehen, als die direct zum Ziele führende, scheint beim Verwenden von Phosphor, Jodwasserstoff und Wasser, statt Phosphor und Wasser, eine Rolle zu spielen.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Beschleunigungsmittel auf dieselben Grunderscheinungen zurückzuführen sind, wie diejenigen, welche das Eintreten von Chlor erleichtern.

Bezüglich der Leichtigkeit, mit welcher die Rückverwandlung des Chlors in Wasserstoff in verschiedenen Kohlenstoffverbindungen vor sich geht, lässt sich im Allgemeinen wenig sagen. Dass der Einfluss des an Kohlenstoff Gebundenen hierbei sehr gross ist, folgt sofort aus den Zahlen für die Wärmebildung, von welcher die Reaction in verschiedenen Fällen begleitet ist; beim Vergleich der Angaben bezüglich

der Chlorkohlenwasserstoffe scheint man übrigens berechtigt, anzunehmen, dass die Menge des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs die Reduction des Chlors erleichtert, die Menge des Chlors aber dieselbe erschwert. Das dem Benzolkohlenstoff (welcher keinen Wasserstoff trägt) anhängende Chlor wird schwierig durch Wasserstoff ersetzt, ebenso das Chlor in $H_3C . CCl = CH_2$ (J. B. 1872, 315); Chlorkohlenstoff (CCl_4) scheint schwieriger reducirt zu werden, als niedriger gechlorte Methane, ebenso $H_3C . CCl_2 . CH_3$ schwieriger als $H_3C . CHCl . CH_3$ (J. B. 1872, 316). Jedoch fehlt auch für diese Thatsachen der quantitative Ausdruck.

---

3. Aenderung der physikalischen Beschaffenheit durch das Eintreten von Chlor.

Diesbezüglich sei die Aenderung der Siedepunkte und der Dichte durch das Eintreten von Chlor in nachfolgenden Erörterungen berührt.

Die Siedepunktsunterschiede zweier Körper ändern sich im Allgemeinen mit dem Druck, können dadurch sogar im Zeichen umkehren: bei 222 Mm. ist der Siedepunkt des Benzols $\pm 45^0$, derjenige des Aethylalkohols $\pm 50^0$; bei 2256 Mm. derjenige des ersteren $\pm 120^0$, des letzteren $\pm 108^0$. Gehören jedoch die Körper ein und derselben Klasse an, so ist diese Aenderung weit geringer: beim essigsauren Aethyl übersteigt der Siedepunkt denjenigen des ameisensauren Methyls um 1,7—1,4 bei Druckbeträgen, bei welchen das Sieden um 20^0 und 50^0 stattfindet (J. B. 1868, 500); beim Jodpropyl und Jodisopropyl um $11{,}87^0 - 12{,}77^0$ bei 200 und 760 Mm. (J. B. von Städel, 1877, 575); während Landolt bei den Fettsäuren im Allgemeinen ein Abnehmen der Unterschiede bei Druckabnahme beobachtete: bei 127 Mm. waren die Siedepunkte der Essig-, Butter- und Valeriansäure resp. etwa 68^0, 107^0 und 117^0, bei 760 Mm. 119^0, 162^0, 174^0. Bei den Wasserstoffverbindungen und deren Chlorsubstitutionsproducten findet dasselbe statt: beim Chloroform ist unter 9440 Mm. der Siedepunkt etwa 165^0,

beim Chlorkohlenstoff (CCl_4) 191°; unter 160 Mm. 20° und 33° Ein Siedepunktsvergleich der Chlorkohlenwasserstoffe ist demnach berechtigt; derselbe wird eingehend behandelt werden, weil die erhebliche Zahl derartiger Verbindungen das Auffinden von Regelmässigkeiten erleichtert und den Werth derselben erhöht, zugleich aber auch die daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen bei Betrachtung desselben Gegenstandes unter geänderten Verhältnissen (Druck) voraussichtlich nicht hinfällig werden. Der Zweck dieses Vergleichs wird, dem Zwecke des Werkes entsprechend, darauf gerichtet sein, die Siedepunktsänderung beim Eintreten des Chlors statt Wasserstoff am Kohlenstoff im Allgemeinen, sowie den Einfluss des an Kohlenstoff Gebundenen, hier des Chlors und Wasserstoffs, auf jene Aenderung kennen zu lernen.

A. Eintritt des Chlors in Kohlenwasserstoffe.

1. Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_3C - C\equiv$:

					Diff.
1.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_3$	1°	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2Cl$	77½°	76½°
2.	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH_3$	— 17°	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH_2Cl$	69°	86°
3.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	38°	...... CH_2Cl	106½°	68½°
4.	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH_2.CH_3$	30°	...... CH_2Cl	99°	69°
5.			$\begin{matrix}H_2CCl\\H_3C\end{matrix}CH.CH_2.CH_3$	98°	68°
6.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	70°	...... CH_2Cl	133½°	63½°
7.	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	58°	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}$	122°	64°
8.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	99°	...... CH_2Cl	159°	60°
9.	$C_6H_5.CH_3$	111°	...... CH_2Cl	176°	65°
10.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	124°	...... CH_2Cl	180°	56°
11.	$C_6H_5.CH_2.CH_3$	134°	...... CH_2Cl	202°	68°
12.	$H_3C.C_6H_4.CH_3$ (1 . 2)	142°	...... CH_2Cl	198°	56°
13.	" (1 . 3)	137½°	...... CH_2Cl	193½	56°

Mittel von 13: 66°

2. Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C\equiv}{\diagdown C\equiv}$.

Zur Beurtheilung der hierbei stattfindenden Siedepunktsänderung sind diejenigen isomeren Verbindungen neben einander gestellt, welche ein Chloratom, und zwar in Form einer Gruppe CH_2Cl oder $CHCl$, enthalten:

					Diff.
1.	$H_3C.CH_2.CH_2Cl$	46½°	$H_3C.CHCl.CH_3$	37°	− 9½°
2.	$H_2C = CH.CH_2Cl$	46½°	$HClC = CH.CH_3$	34°	−12½°
3.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2Cl$	77½°	$H_3C.CH_2.CHCl.CH_3$	66°	−11½°
4.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2$ $.CH_2Cl$	106½°	——— $CHCl.CH_3$	101°	− 5½°
5.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH.CH_2.CH_2Cl$	99°	——— $CHCl.CH_3$	86½°	−12½°
6.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_2CCl}CH.CH_2.CH_3$	98°	„ „	„	−11½°
7.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$ $.CH_2Cl$	133½°	——— $CHCl.CH_3$	126°	− 7½°
8.	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$ $.CH_2.CH_2.CH_2Cl$	180°	——— $CHCl.CH_3$	174½°	− 5½°
9.	$C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$	202°	$C_6H_5.CHCl.CH_3$	194°	− 8°
				Mittel von 9:	— 9°

3. Eintritt des Chlors in die Gruppe $HC - (C\equiv)_3$.

Zur Beurtheilung der hierbei stattfindenden Siedepunktsänderung sind diejenigen isomeren Verbindungen neben einander gestellt, welche ein Chloratom, in Form einer Gruppe CH_2Cl oder CCl, enthalten:

					Diff.
1.	$H_2C = CH.CH_2Cl$	46½°	$H_2C = CCl.CH_3$	24°	−22½°
2.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH.CH_2Cl$	69°	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CCl.CH_3$	50½°	−18½°
3.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH.CH_2.CH_2Cl$	99°	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CCl.CH_2.CH_3$	86°	−13°
4.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2CCl}{H_3C}CH.CH_2.CH_3$	98°	„	„	−12°
5.	$C_6H_5.CH_2Cl$	176°	$C_6H_4Cl.CH_3$ (1.2)	157°	−19°

				Diff.
6. $C_6H_5.CH_2Cl$	176°	$C_6H_4Cl.CH_3$ (1.3)	156°	−20°
7. „	„	„ (1.4)	160½°	−15½°
8. $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2Cl\end{matrix}$ (1.3)	193½°	$C_6H_3Cl(CH_3)_2$	183½	−10°
			Mittel von 8:	−16°

B. Eintritt des Chlors in gechlorte Kohlenwasserstoffe.

Hierbei werden zwei Fälle unterschieden werden; je nachdem das schon vorräthige Chlor an das nämliche Kohlenstoffatom gebunden ist, bei welchem das neue Chlor eintritt, oder aber das erstgenannte Chlor sich anderweitig im Kohlenwasserstoffe vorfindet:

I. 1. Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_2ClC - C\equiv$.

				Diff.
1. $H_3C.CH_2Cl$	12°	$H_3C.CHCl_2$	58°	46°
2. $H_3C.CH_2.CH_2Cl$	46½°	...... $CHCl_2$	85½°	39°
3. $H_2C = CH.CH_2Cl$	46½°	...... $CHCl_2$	84°	37½°
4. $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH_2Cl$	69°	...... $CHCl_2$	109°	40°
5. $C_6H_5.CH_2Cl$	176°	...... $CHCl_2$	206°	30°
6. $H_3C.CH_2Br$ [1]	39°	...... $CHBrCl$	84°	45°
7. $H_3C.CH_2.CH_2.CH_2Br$ [1]	71°	...... $CHBrCl$	110°	39°
			Mittel von 7:	39½°

2. Eintritt des Chlors in die Gruppe $HClC = (C\equiv)_2$.

				Diff.
1. $H_3C.CHCl.CH_3$	37°	$H_3C.CCl_2.CH_3$	70°	33°
2. $H_3C.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$	101°	...... $CCl_2.CH_3$	146°	45°
3. $H_2C = CHCl$	− 18°	$H_2C = CCl_2$	36°	54°
4. $H_2C = CHBr$ [1]	17½°	$H_2C = CBrCl$	62½°	45°
5. $H_3C.CHBr.CH_3$ [1]	62°	$H_3C.CBrCl.CH_3$	92°	30°
			Mittel von 5:	41°

---

[1]) Wie nachher weiter ausgeführt werden wird, haben diese Bromverbindungen denselben Werth für den gestellten Zweck, wie Chlorverbindungen.

3. Eintritt des Chlors in die Gruppe $HCl_2C - C\equiv$.

					Diff.
1.	$H_3C.CHCl_2$	58°	$H_3C.CCl_3$	74°	16°
2.	$C_6H_5.CHCl_2$	206°	$C_6H_5.CCl_3$	213°	7°
3.	$H_3C.CHClBr$ [1]	84°	$H_3C.CCl_2Br$	98½°	14½°
4.	$H_5C.CHBr_2$ [1]	112°	$H_3C.CClBr_2$	123½°	10½°
				Mittel von 4:	12°

II. 1. Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_3C - (C\equiv)$, wenn der nächstanliegende Kohlenstoff zwei Chloratome trägt:

					Diff.
1.	$HCCl_2.CH_3$	58°	$HCCl_2.CH_2Cl$	114°	56°
2.	$H_3C.CCl_2.CH_3$	70°	— CH_2Cl	123°	53°
3.	$ClCH_2.CCl_2.CH_3$	123°	— CH_2Cl	164°	41°
4.	$BrCH_2.CBrCl.CH_3$	170°	— CH_2Cl	205°	35°

Mittel von 1—2: 54½°, 3—4: 38°

2. Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_3C - (C\equiv)$, wenn der nächstanliegende Kohlenstoff ein Chloratom trägt:

					Diff.
1.	$H_2CCl.CH_3$	12°	— CH_2Cl	72°	60°
2.	$H_2CBr.CH_3$	39°	— CH_2Cl	168°	69°
3.	$H_2C = CCl.CH_3$	24°	— CH_2Cl	94°	70°
4.	$H_3C.CHCl.CH_3$	37°	— CH_2Cl	97°	60°
5.	$H_3C.CHBr.CH_3$	62°	— CH_2Cl	120°	58°
6.	$\frac{H_3C}{H_3C}CH.CHCl.CH_3$	86½°	— CH_2Cl	145°	58½°
7.	$H_2CCl.CHCl.CH_3$	97°	— CH_2Cl	155°	58°
8.	$H_2CBr.CHBr.CH_3$	141½°	— CH_2Cl	197½°	56°
9.	$HCCl_2.CHCl.CH_3$	140°	— CH_2Cl	171°	31°
10.	$HCClBr.CHBr.CH_3$	177°	— CH_2Cl	222½°	45½°

Mittel von 1—6: 62½°, 7—8: 57°, 9—10: 38°

[1] Wie nachher weiter ausgeführt werden wird, haben diese Bromverbindungen denselben Werth für den gestellten Zweck, wie Chlorverbindungen.

3. **Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_3C - (C\equiv)$, wenn der nächstanliegende Kohlenstoff kein Chlor trägt, sondern letztgenanntes Element sich anderweit in der Verbindung vorfindet:**

					Diff.
1.	$HCCl = CH.CH_3$	34°	$HCCl = CH.CH_2Cl$	109°	75°
2.	$H_2CCl.CH_2.CH_3$	46½	...... CH_2Cl	117°	70½°
3.	$H_2CBr.CH_2.CH_3$	71°	...... CH_2Cl	140½°	69½°
4.	$C_6H_4Cl.CH_3$	158°	...... CH_2Cl	214°	56°
5.	$C_6H_3Cl_2.CH_3$	197°	...... CH_2Cl	241°	44°
6.	$C_6H_2Cl_3.CH_3$	237°	...... CH_2Cl	273°	36°
7.	$C_6HCl_4.CH_3$	274°	...... CH_2Cl	296½°	22½°
8.	$C_6Cl_5.CH_3$	301°	...... CH_2Cl	326°	25°
				Mittel von 1—4:	68°

4. **Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_2C = (C\equiv)_2$, wenn die nächstanliegenden Kohlenstoffe zwei Chloratome tragen:**

					Diff.
1.	$CCl_2.CH_2$	36°	$CCl_2.CHCl$	88°	52°
2.	$H_2CCl.CH_2.CH_2Cl$	117°	$H_2CCl.CHCl.CH_2Cl$	165°	38°
3.	$H_3C.CH_2.CHCl_2$	85½°	$H_3C.CHCl.CHCl_2$	140°	54½°
				Mittel von 3:	48°

5. **Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_2C = (C\equiv)_2$, wenn die nächstanliegenden Kohlenstoffe ein Chloratom tragen:**

					Diff.
1.	$HCCl.CH_2$	18°	$HCCl.HCCl$	36°	54°
2.	$H_3C.CCl = CH_2$	24°	$H_3C.CCl = CHCl$	75°	51°
3.	$H_3C.CH_2.CH_2Cl$	46½°	$H_3C.CHCl.CH_2Cl$	97°	50½°
4.	$H_3C.CH_2.CH_2Br$	71°	$H_3C.CHCl.CH_2Br$	120°	49°
5.	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CH.CH_2.CH_2Cl$	99°	...... $CHCl.CH_2Cl$	145°	46°
				Mittel von 5:	50°

6. Eintritt des Chlors in die Gruppe $HC\equiv(C\equiv)_3$, wenn die nächstanliegenden Kohlenstoffe ein Chloratom tragen:

					Diff.
1.	$HClC=CH.CH_3$	34°	$HClC=CCl.CH_3$	75°	41°
2.	$H_2C=CH.CH_2Cl$	46½°	$H_2C=CCl.CH_2Cl$	94°	47½°
3.	$C_6H_5.Cl$	132°	$C_6H_4Cl_2$ (1.2)	179°	47°
4.	$C_6H_5Cl_3$ (1.3.4)	210°	$C_6H_5Cl_3$ (1.3.4.6)	244½°	34½°
5.	"	"	" (1.3.4.5)	246°	36°

Mittel von 1—3: 45°

7. Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_2ClC-(C\equiv)$, wenn der nächstanliegende Kohlenstoff zwei Chloratome trägt:

					Diff.
1.	$HCCl_2.H_2CCl$	114°	$HCCl_2.HCCl_2$	147°	33°
2.	$H_3C.CCl_2.CH_2Cl$	123°	$H_3C.CCl_2.CHCl_2$	155°	32°
3.	$H_3C.CClBr.CH_2Br$	170°	$H_3C.CClBr.CHClBr$	190°	20°

Mittel von 3: 28°

8. Eintritt des Chlors in die Gruppe $H_2ClC-(C\equiv)$, wenn der nächstanliegende Kohlenstoff ein Chloratom trägt:

					Diff.
1.	$H_2CCl.H_2CCl$	84°	$H_2CCl.HCCl_2$	114°	30°
2.	$H_2CBr.H_2CBr$	129°	$H_2CBr.HCClBr$	163°	34°
3.	$H_3C.CHCl.CH_2Cl$	97°	$H_3C.CHCl.CHCl_2$	140°	43°
4.	$H_3C.CHBr.CH_2Br$	141½°	$H_3C.CHBr.CHClBr$	177°	35½°
5.	$H_2CCl.CHCl.CH_2Cl$	155°	$H_2CCl.CHCl.CHCl_2$	171°	16°
6.	$H_2CCl.CHBr.CH_2Br$	197½°	$H_2CCl.CHBr.CHBrCl$	222½°	25°

Mittel von 1—4: 35½°

9. Eintritt des Chlors in die Gruppe $HClC = (C\equiv)_2$, wenn die nächstanliegenden Kohlenstoffe zwei Chloratome tragen:

					Diff.
1.	$CCl_2 = CHCl$	88°	$CCl_2 = CCl_2$	122°	34°
2.	$H_3C.CHCl.CHCl_2$	140°	$H_3C.CCl_2.CHCl_2$	155°	15°
3.	$H_2CCl.CHCl.CH_2Cl$	155°	$H_2CCl.CCl_2.CH_2Cl$	164°	9°
4.	$H_2CBr.CHBr.CH_2Cl$	197½°	$H_2CBr.CClBr.CH_2Cl$	205°	7½°
5.	$H_3C.CHBr.CHClBr$	177°	$H_3C.CClBr.CHClBr$	190°	13°

Mittel von 5: 16°

10. Eintritt des Chlors in die Gruppe $HClC = (C\equiv)_2$, wenn die nächstanliegenden Kohlenstoffe ein Chloratom tragen:

					Diff.
1.	$CHCl = CHCl$	36°	$CHCl = CCl_2$	88°	52°
2.	$CHBr = CHBr$	107½°	$CHBr = CClBr$	141½°	34°
3.	$H_3C.CHCl.CH_2Cl$	97°	$H_3C.CCl_2.CH_2Cl$	123°	26°
4.	$H_3C.CHBr.CH_2Br$	141½°	$H_3C.CBrCl.CH_2Br$	170°	28½°

Mittel von 4: 35°

11. Eintritt des Chlors in die Gruppe $HCl_2C - (C\equiv)$, wenn der nächstanliegende Kohlenstoff ein Chloratom trägt:

					Diff.
1.	$H_2CCl.CHCl_2$	114°	$H_2CCl.CCl_3$	128°	14°
2.	$H_2CBr.CHBrCl$	163°	$H_2CBr.CBrCl_2$	177°	14°
3.	$H_2CBr.CHBr_2$	187°	$H_2CBr.CBr_2Cl$	200½°	12½°

Mittel von 3: 13°

Das Resultat stellt sich folgendermaassen übersichtlich zusammen:

			B. II.		
Gruppe, bei welcher Chlor eintritt.		Die anderen Kohlenstoffe tragen kein Chlor.	Die indirect gebundenen Kohlenstoffe tragen Chlor.	Die direct gebundenen Kohlenstoffe tragen 1 Chlor.	Die direct gebundenen Kohlenstoffe tragen 2 Chlor.
A.	CH_3	1. 66° (13)	3. 68° (4)	2. $62\frac{1}{2}$° (6)	1. $54\frac{1}{2}$° (2)
	CH_2	2. 57° (9)		5. 50° (5)	4. 48° (3)
	CH	3. 50° (8)		6. 45° (3)	
B. I.	CH_2Cl	1. $39\frac{1}{2}$° (7)		8. $35\frac{1}{2}$° (4)	7. 28° (3)
	$CHCl$	2. 41° (5)		10. 35° (4)	9. 16° (5)
	$CHCl_2$	3. 12° (4)		11. 13° (3)	

Sofort ergiebt sich, dass der Siedepunkt durch Chloreintritt an der Stelle des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs im Allgemeinen erhöht wird, was im Einklang steht mit dem Steigen des Molekulargewichts unter Wärmeentwickelung bei dieser Umwandlung. Das an Kohlenstoff Gebundene hat aber auf die Grösse dieser Erhöhung einen sehr bedeutenden Einfluss. Ist daran statt Kohlenstoff Wasserstoff gebunden, so steigt die Siedepunktserhöhung:

Beim Uebergang von CH_2 zu CH_3 : + 9°, + $12\frac{1}{2}$°, + $6\frac{1}{2}$°
" " " CH " CH_2 : + 7°, + 5°
" " " $CHCl$ " CH_2Cl: — $1\frac{1}{2}$°, + $\frac{1}{2}$°, + 12°
im Mittel: + $6\frac{1}{2}$°

Ist daran statt Chlor Wasserstoff gebunden, so steigt dieselbe:

Beim Uebergang von CH_2Cl zu CH_3 : + $26\frac{1}{2}$°, + 27°
" " " $CHCl$ " CH_2 : + 16°, + 15°, + 32°
" " " $CHCl_2$ " CH_2Cl: + $27\frac{1}{2}$°, + $22\frac{1}{2}$°
im Mittel: + $23\frac{1}{2}$°

Also, wenn daran statt Chlor Kohlenstoff gebunden ist, so steigt die Siedepunktserhöhung im Mittel um 17°.

Merkwürdiger Weise macht dieser Einfluss des Chlors sich in derselben Richtung kenntlich, wenn genanntes Element

in der Verbindung sich zwar vorfindet, jedoch nicht unmittelbar an das Kohlenstoffatom gebunden ist, an welchem die Substitution stattfindet; der Einfluss ist dann aber abgeschwächt. Trägt der direct gebundene Kohlenstoff zwei Chloratome (statt Kohlenstoff oder Wasserstoff), so sinkt die Siedepunktserhöhung:

Bei CH_3 um 11½°, bei CH_2 um 9°;
„ CH_2Cl „ 11½°, „ $CHCl$ „ 25°;
im Mittel 14° (bei direct gebundenem Chlor 34° bis 47°).

Trägt der direct gebundene Kohlenstoff ein Chloratom (statt Kohlenstoff oder Wasserstoff), so sinkt die Siedepunktserhöhung:

Bei CH_3 um 3½°; bei CH_2 um 7°;
„ CH „ 5° ; „ CH_2Cl „ 4°;
„ $CHCl$ „ 6° ; „ $CHCl_2$ „ —1°;
im Mittel 4½° (bei direct gebundenem Chlor 17° bis 23½°).

Trägt nur der indirect gebundene Kohlenstoff ein Chloratom, so wird die Siedepunktserhöhung unbedeutend geändert; dieselbe steigt zwar um ein Geringes nach den Angaben der letzten Tabelle, wird jedoch im Allgemeinen herabgedrückt, wie sich ergiebt aus den folgenden Zahlen, welche absichtlich in der Tabelle ausgelassen sind:

In B. II. 1 wird 54½° durch entferntes Chlor auf 38½°;
„ B. II. 2 „ 62½° auf 57°, dann auf 38°;
„ B. II. 3 „ 68° „ 44° bis auf 22½°;
„ B. II. 6 „ 45° „ 35°;
„ B. II. 8 „ 35½° „ 20½° herabgedrückt.

Die Anwesenheit des Chlors übt also im Molekül einen die Siedepunktserhöhung durch neu eintretendes Chlor herabdrückenden Einfluss aus, der sich in der unmittelbaren Nähe stärker geltend macht, als in der Entfernung (siehe Theil I. p. 285).

In zweiter Linie sei etwas über die Dichteänderung durch eintretendes Chlor angeführt. Schon im Voraus macht die

Erschwerung des Chloreintretens durch Anwesenheit von Chlor — Ausdruck einer gewissen Annahme des Chlorcharakters von Seiten des an Chlor gebundenen Kohlenstoffs — sowie das Herabdrücken der Siedepunktserhöhung (Ausdruck derselben Aenderung), es wahrscheinlich, dass der von neu eingetretenem Chlor erfüllte Raum im Molekül durch Anwesenheit von Chlor wachsen wird. Im einfachsten Fall ist hier das Molekularvolum angegeben:

Verbindg.	Mol.-Gewicht.	Dichte b. 0°.	Siedepunkt.	Ausdehnung.	Mol.-vol. b. Sp.
H_3CCl	50,34	0,9523	$23^1/_2{}^0$	0,001939	50,774
H_2CCl_2	84,71	1,3604	$40^1/_2{}^0$	0,00137	66,704
$HCCl_3$	119,08	1,5252	$60^1/_2{}^0$	0,001107	83,302
CCl_4	153,45	1,6298	78^0	0,001184	102,848

Wirklich ergiebt sich hieraus, dass das Eintreten von Chlor an der Stelle des Wasserstoffs von einer Zunahme des Molekularvolums (beim Siedepunkt) von 15,93 bei H_3CCl, 16,598 bei H_2CCl_2 und 19,546 bei $HCCl_3$ begleitet ist, also das Volum des Chlors dem des Wasserstoffs gegenüber bei steigendem Chlorgehalt grösser wird, gleichsam als wäre dann das Chlor loser gebunden.

B. Bindung von Kohlenstoff an Brom.

Die Einführung des Broms zerfällt der früheren Behandlungsweise gemäss in zwei Abtheilungen, je nachdem es sich um Ersatz des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs oder Chlors durch Brom handelt. Da sich jedoch die Rückverwandlung des Broms in Wasserstoff der Einführung des erstgenannten Elements an der Stelle des letzteren natürlich anschliesst, so ist die folgende Eintheilung gewählt:

1. Das gegenseitige Verhalten des Broms und Wasserstoffs am Kohlenstoff.
2. Das gegenseitige Verhalten des Broms und Chlors am Kohlenstoff.

1. Das gegenseitige Verhalten des Broms und Wasserstoffs am Kohlenstoff.

Wie sich aus Vergleich der Bildungswärmen von Aldehyd (46 flüssig) und Bromacetyl (53,6 flüssig) aus den Elementen ergiebt, ist der einfache Uebergang des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs in Brom von einer Wärmebildung begleitet:



$$C_2 . H_3 . Br . O - C_2 . H_4 . O = + 7{,}6,$$

es lässt sich daher erwarten, dass dieselbe, an Kohlenstoff stattfindend, welcher statt Sauerstoff Wasserstoff trägt, steigen wird. Damit im Einklang ist die Bromeinführung an der Stelle von Wasserstoff eine leichte Aufgabe, wiewohl die entsprechende Chlorsubstitution leichter vor sich geht (was sich bei Vergleich dieser Zahlen mit den beim Chlor angegebenen erwarten lässt). Die allgemeine Gleichung, welche die Einführung des Broms ausdrückt, ist wie beim Chlor:



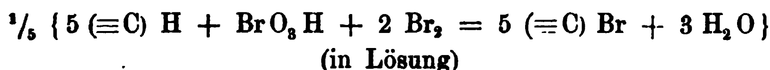
$$(\equiv C) . H + Br . Z = (\equiv C) . Br + H . Z,$$

worin bei verschiedenen Werthen von Z folgende thermische Zahlen für H . Z — Br . Z erhalten werden:

Z	Reactionsgleichung.	H . Z — Br . Z
Br	$(\equiv C).H + Br_2 = (\equiv C).Br + H . Br$	8,44 — 0 = 8,44 (28,38 i. Lös.).
O_3Br	$(\equiv C).H + Br_2O_5 = (\equiv C).Br + (BrO_3H + O_2)$	12,42 — (— 43,52) = 55,94 (i. Lös.).
O_3H	$(\equiv C).H + BrO_3H = (\equiv C).Br + (OH_2 + O_2)$	68,36 — 12,42 = 55,94 (i. Lös.).
O_3K	$(\equiv C).H + BrO_3K = (\equiv C).Br + (HOK + O_2)$	116,46 — 74,27 = 42,19 (i. Lös.).

Beim Gebrauch der Elemente selbst entwickelt sich also in der Chlorsubstitution mehr Wärme als in derjenigen von Brom; beim Gebrauch der Sauerstoffverbindungen jedoch umgekehrt. Demgemäss ist Bromsäure zur Bromeinführung geeignet (J. B. 1875, p. 367). Bezüglich der Mittel, welche die Reaction erleichtern durch Zuwachs der dabei auftretenden Wärme, und die hier zwar im Allgemeinen den beim Chlor

angewendeten Mitteln entsprechen, stellen sich jedoch diejenigen, welche den in der ersteren Reactionsgleichung auftretenden Bromwasserstoff oxydiren, mehr in den Vordergrund, weil die Umwandlung Br . H . Aq + $^1/_2$ O = Br + $^1/_2$ H_2 . O + 5,8 Cal. repräsentirt; in der Reactionsgleichung:



$$\frac{1}{5}\{5(\equiv C)H + BrO_3H + 2\,Br_2 = 5(\equiv C)Br + 3\,H_2O\}$$

(in Lösung)

übersteigt H . Z — Br . Z (38,53) demgemäss den Werth für einfache Substitution vermittelst Brom bedeutend (J. B. 1875, p. 367).

Bezüglich der Mittel, welche die Reaction beschleunigen, ohne die dabei stattfindende Wärmeentwicklung zu ändern, lässt sich dasselbe anführen, wie beim Chlor; hinzugefügt sei hier nur, dass auch die Anwesenheit von Körpern (wie $Al_2\,Br_6$), welche mit der zu substituirenden Verbindung Producte bilden, bei der Reactionstemperatur in Dissociation verkehrend, beschleunigend wirkt.

Die Leichtigkeit, womit die Bromeinführung an verschiedenen Kohlenstoffatomen vor sich geht, ist von dem an das betreffende Atom Gebundenen abhängig. Da sich in dieser Hinsicht im Allgemeinen dasselbe behaupten lässt, wie beim Chlor, so wird hier nur das Thatsächliche angeführt werden. Dieses bezieht sich auf die Eintrittsstelle des Broms in Kohlenwasserstoffe, in Brom- und in Chlorkohlenwasserstoffe.

A. Eintreten des Broms in Kohlenwasserstoffe:

1. H_3C . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 giebt H_3C . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 (J. B. 1877, 400).

2. H_3C . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 giebt H_3C . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 (J. B. 1877, 400).

3. C_6H_5 . CH_3 giebt in der Kälte, mit Jod auch in der Wärme C_6H_4Br . CH_3 (1 . 4, 1 . 2 und 1 . 3); an und für sich in der Wärme C_6H_5 . CH_2Br und obige Körper (J. B. 1867, 663; 1875, 364).

4. $C_6H_5 . CH_2 . CH_3$ giebt in der Kälte, sowie bei höherer Temperatur $C_6H_5 . CHBr . CH_3$; bei Anwesenheit von Jod (J. B. 1869, 411; 1873, 358; 1874, 388).

5. $C_6H_4 (CH_3)_2$ (1 . 4) giebt in der Wärme: $C_6H_4 (CH_3)$ (CH_2Br). (J. B. 1870, 535.)

6. $C_6H_4 (CH_3)_2$ (1 . 2) giebt in der Kälte: $C_6H_3Br (CH_3)_2$ (1 . 2 . 4) (J. B. 1875, 386).

7. $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ giebt in der Wärme: C_6H_5 C_3H_6Br (J. B. 1874, 393).

8. $C_6H_5 . CH \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$ giebt in der Kälte: $C_6H_4Br . C_3H_7$ (J. B. 1867, 698).

9. $C_6H_3 (CH_3)_3$ (1 . 3 . 5) giebt in der Kälte: C_6H_2Br $(CH_3)_3$ (J. B. 1867, 704).

10. $C_6H_4 (CH_3) (CH_2CH_2CH_3)$ (1 . 4) giebt bei Anwesenheit von Jod $C_6H_3Br (CH_3) (C_3H_7)$ (J. B. 1872, 370).

11. $C_6H_5 . C_6H_5$ giebt $C_6H_4BrC_6H_5$ (1 . 4) (J. B. 1872, 372).

12. $C_{10}H_6 (C_2H)_4$ giebt in der Kälte: $C_{10}H_5Br (C_2H_4)$ (J. B. 1874, 411).

13. $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ giebt in der Kälte: C_6H_4Br $. CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ (1 . 4) und $C_6H_5 . CHBr . CH_2 . C_6H_5$ (J. B 1876, 420 und J. B. 1869, 426).

14. $(C_6H_5)_3 CH$ giebt in der Kälte: $(C_6H_5)_3 CBr$ (J. B. 1874, 443).

15. $(C_{10}H_7)_2 CH_2$ giebt in der Kälte: $(C_{10}H_7) (C_{10}H_6Br)$ CH_2 (J. B. 1874, 448).

B. Eintreten des Broms in Bromkohlenwasserstoffe:

16. $CH_3 . CH_2Br$ giebt $CH_3 . CHBr_2$ und $CH_2Br . CH_2Br$ (J. B. 1873, 313; B. B. XI. 1741).

17. $CHBr_2 . CH_3$ giebt $CHBr_2 . CH_2Br$ und vielleicht $CBr_3 . CH_3$ (l. c.).

18. $CHBr_2 . CH_2Br$ giebt $CBr_3 . CH_2Br$ (l. c.).

19. $H_2CBr . CH_2 . CH_3$ giebt $H_2CBr . CHBr . CH_3$ (J. B. 1872, 311).

20. $H_3C.CHBr.CH_3$ giebt $H_2CBr.CHBr.CH_3$ (l. c.).

21. $H_3C.CH_2.CH_2.CH_2Br$ giebt $H_3C.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (J. B. 1872, 342).

22. $\frac{H_3C}{H_3C}CH.CH_2Br$ giebt $\frac{H_3C}{H_3C}CBr.CH_2Br$ (J. B. 1872, 346).

23. $\frac{H_3C}{H_3C}CH.CHBr.CH_3$ giebt $\frac{H_3C}{H_3C}CH.CHBr.CH_2Br$ (J. B. 1877, 532).

24. C_6H_5Br giebt $C_6H_4Br_2$ (1,4 und 1.2) (J. B. 1874, 362; 1875, 303).

25. $C_6H_4Br_2$ (1.2) giebt $C_6H_3Br_3$ (1.3.4) (l. c.).

26. „ (1.3) „ „ (l. c.).

27. „ (1.4) „ „ (l. c.).

28. Die gebromten Toluole verhalten sich zu Brom, wie die gechlorten zu Chlor (J. B. 1875, 378; 1876, 390); $C_6H_4Br.CH_3$ (4.1 und 2.1) giebt $C_6H_3Br_2CH_3$ (4.2.1). (J. B. 1875, 387).

29. $C_6H_5.CHBr.CH_3$ giebt in der Wärme $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ (J. B. 1873, 358).

30. $C_6H_4.CH_2Br.CH_3$ (1.4) giebt in der Wärme $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (J. B. 1870, 535).

31. $C_6H_5.C_3H_6Br$ giebt in der Wärme $C_6H_5.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (J. B. 1874, 393).

32. $C_6H_4Br.C_6H_5$ (1.4) giebt $C_6H_4Br.C_6H_4Br$ (1.4, 1.4) (J. B. 1874, 405).

33. $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (1.4) giebt $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_4Br$ (1.4, 1.4) (J. B. 1876, 420).

34. $C_6H_5.CHBr.CH_2.C_6H_5$ giebt $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$ (J. B. 1869, 426).

C. Eintreten des Broms in Chlorkohlenwasserstoffe.

35. $CH_3.CH_2Cl$ giebt $CH_3.CHBrCl$ (B. B. XI, 1739).

36. $CH_3.CHCl_2$ „ $CH_3.CBrCl_2$ „ „

37. $CH_3 . CHBrCl$ giebt $CH_3 . CBr_2Cl$ und $CH_2Br . CHBrCl$ (l. c.).

38. $CH_2Br . CHBrCl$ giebt $CH_2Br . CBr_2Cl$ (l. c.).

Wie die Umwandlung von Wasserstoffverbindungen in Bromsubstitutionsproducte im Allgemeinen schwieriger ist, als die entsprechende Chloreinführung, so lässt sich die Rückverwandlung leichter bewirken, und zu den Mitteln, welche für die entsprechende Reaction beim Chlor angeführt wurden und die sämmtlich auch für Brom Verwendung finden [1], lässt sich die Einwirkung von Alkalien hinzufügen, welche in mehreren Fällen die Rückverwandlung des Broms in Wasserstoff bewirken, vielleicht in einer dem Umgekehrten der vierten Reactionsgleichung (p. 30) vergleichbaren Weise (CBr_4 giebt mit NH_3 : $HCBr_3$, Theil I, p. 148; $C_6H_5 . CBr = CH . C_6H_5$ giebt mit demselben Reagens $C_6H_5 . CH = CH . C_6H_5$, J. B. 1867, p. 674; $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} CH \\ \| \\ CBr \end{matrix}\right.$ mit Kali $C_{10}H_6 \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$ J. B. 1874, p. 412).

2. Das gegenseitige Verhalten des Broms und Chlors am Kohlenstoff.

Wie sich aus nachstehender Vergleichung der Bildungswärmen von:

Bromamyl	$C_5.H_{11}.Br$	(34)	u. Chloramyl	$C_5.H_{11}.Cl$	(50),
Bromacetyl	$C_2.H_3.O.Br$	(53,6)	u. Chloracetyl	$C_2.H_3.O.Cl$	(63,5),
Brombutyryl	$C_4.H_7.O.Br$	(92,5)	u. Chlorbutyryl	$C_4.H_7.O.Cl$	(104,2),
Bromvaleryl	$C_5.H_9.O.Br$	(95,7)	u. Chlorvaleryl	$C_5.H_9.O.Cl$	(108,5)

ergiebt, ist der einfache Uebergang des an Kohlenstoff gebundenen Chlors in Brom im Allgemeinen von einer Wärmebin-

[1]) Es seien hier einzelne Fälle zusammengestellt, in welchen die Bromverbindung verglichen ist mit der entsprechenden Chlorverbindung rücksichtlich ihrer Umwandlung in die Wasserstoffverbindung durch ein und dasselbe Reagens: $H_3C . CBr_2 . CH_3$ wird durch Natriumamalgam leicht, $H_3C . CCl_2 . CH_3$ nicht in C_3H_8 verwandelt (J. B. 1872, p. 316), während $H_3C . CBr = CH_2$ und $H_3C . CCl = CH_2$ (l. c.), $C_6H_4Br . CH_3$ und $C_6H_4Cl . CH_3$ (J. B. 1872, p. 365) gleich unverwandelbar sind.

dung begleitet (für die angeführten Fälle resp. — 16, — 9,9, — 11,7 und — 12,8), welche für den wasserstofftragenden Kohlenstoff grösser ist, als für den sauerstofftragenden Kohlenstoff. Sämmtliche Gleichungen, welche die Umwandlung des an Kohlenstoff gebundenen Chlors in Brom darstellen, finden ihren Ausdruck in:



$$(\equiv C) . Cl + Br . Z = (\equiv C) . Br + Cl . Z,$$

worin bei verschiedenen Werthen von Z die auf der folgenden Seite mitgetheilten thermischen Zahlen für Cl . Z — Br . Z erhalten werden.

Die Rückverwandlung des an Kohlenstoff gebundenen Broms in Chlor wird durch das Umgekehrte der obigen Gleichung ausgedrückt und die Wärmetönung der Nebenreaction durch obige Zahlen mit umgekehrtem Zeichen.

Demgemäss lässt sich die Ueberführung von Chlor in Brom durch letztgenanntes Element am Kohlenstoff im Allgemeinen nicht ausführen.

Wo dies scheinbar der Fall war, spielte wahrscheinlich Bromwasserstoff eine Rolle (Th. I, p. 150); Potilitizin fand (J. B. 1876, p. 11), dass Chlorzinn ($Sn Cl_4$) mit der entsprechenden Brommenge nur um 1,88% in Bromzinn verwandelt wird, und dass bei Abnahme des Atomgewichts vom an Chlor gebundenen Element (also beim $C Cl_4$) diese Zahl abnimmt, ganz im Einklang mit der von Gustavson beobachteten Fähigkeit des Bromkohlenstoffs ($C Br_4$), sich mit der entsprechenden Menge Chlorzinn ($Sn Cl_4$) bis zu $77\frac{1}{2}$% in Chlorkohlenstoff und Bromzinn umzuwandeln (Th. I, p. 148).

Umgekehrt, die Verdrängung des Broms durch Chlor selbst findet statt (in Brombenzol z. B. J. B. 1875, 364), ist jedoch bei dem Bromkohlenwasserstoffe begleitet von Wasserstoffsubstitution, welche sogar in erste Linie treten kann: $C_2 H_2 Br_4$ (J. B. 1874, 320) giebt z. B. $C_2 Cl_4 Br_2$, also unter Verdrängung beider Elemente in gleichen Atomverhältnissen; $C_2 H_5 Br$ scheint sogar ohne Bromverlust in $C_2 H_4 Br Cl$ ($CH_3 . CH Br Cl$ und $CH_2 Br . CH_2 Cl$) überzugehen (Städel's J. B. VI, 129).

Z	Reactionsgleichung.	Cl Z — Br Z
$Ca^{1}/_{2}$	$^{1}/_{2}$ { 2 (≡C) Cl + Br_2Ca = 2 (≡C) Br + Cl_2Ca }	85,11 — 70,62 = 14,49 (10,94 in Lösung).
$B^{1}/_{3}$	$^{1}/_{3}$ { 3 „ + Br_3B = 3 „ + Cl_3B }	34,67 — 20,37 = 14,3
H	1 „ + Br H = 1 „ + Cl H	22 — 8,44 = 13,56 (10,94 in Lösung).
$Al^{1}/_{3}$	$^{1}/_{3}$ { 3 „ + Br_3Al = 3 „ + Cl_3Al }	53,63 — 40,20 = 13,43
$Si^{1}/_{4}$	$^{1}/_{4}$ { 4 „ + Br_4Si = 4 „ + Cl_4Si }	39,4 — 26,1 = 13,3
Na	1 „ + Br Na = 1 „ + Cl Na	97,69 — 85,73 = 11,96 (10,93 in Lösung).
O_3H	1 „ + BrO_3H = 1 „ + ClO_3H	23,94 — 12,42 = 11,52 (in Lösung).
$P^{1}/_{3}$	$^{1}/_{3}$ { 3 „ + Br_3P = 3 „ + Cl_3P }	25,27 — 14,2 = 11,07
$Cu^{1}/_{2}$	$^{1}/_{2}$ { 2 „ + Br_2Cu = 2 „ + Cl_2Cu }	31,35 — 20,41 = 10,94 (in Lösung).
NH_4	1 „ + $BrNH_4$ = 1 „ + $ClNH_4$ }	90,62 — 80,18 = 10,44 (10,94 in Lösung).
K	1 „ + Br K = 1 „ + Cl K	105,61 — 95,31 = 10,3 (10,94 in Lösung).
$Pb^{1}/_{2}$	$^{1}/_{2}$ { 2 „ + Br_2Pb = 2 „ + Cl_2Pb }	41,38 — 32,22 = 9,16 (10,78 in Lösung).
$Sn^{1}/_{2}$	$^{1}/_{2}$ { 2 „ + Br_2Sn = 2 „ + Cl_2Sn }	40,4 — 31,7 = 8,7
Cu	1 „ + Br Cu = 1 „ + Cl Cu	32,87 — 24,89 = 7,98
$As^{1}/_{3}$	$^{1}/_{3}$ { 3 „ + Br_3As = 3 „ + Cl_3As }	23,13 — 15,7 = 7,43
Hg	1 „ + Br Hg = 1 „ + Cl Hg	41,27 — 34,14 = 7,13
$Sn^{1}/_{4}$	$^{1}/_{4}$ { 4 „ + Br_4Sn = 4 „ + Cl_4Sn }	31,8 — 24,85 = 6,95
Ag	1 „ + Br Ag = 1 „ + Cl Ag	29,38 — 22,7 = 6,68
$Hg^{1}/_{2}$	$^{1}/_{2}$ { 2 „ + Br_2Hg = 2 „ + Cl_2Hg }	31,58 — 25,27 = 6,31
$Au^{1}/_{3}$	$^{1}/_{3}$ { 3 „ + Br_3Au = 3 „ + Cl_3Au }	7,61 — 2,95 = 4,66 (7,39 in Lösung).
O	1 „ + Br = 1 „ + Cl	0 — 0 = 0

Beim Aufsteigen von derjenigen Reactionsgleichung in der letzten Tabelle, welche die Einwirkung des freien Broms darlegt, und welche also nicht zur Bromeinführung verwendbar ist, kommt man allmählich zu anderen Reactionsgleichungen, die sich besser dazu eignen (entsprechend grösserer Wärmebildung bei der Reaction): $SnBr_4$ verwandelt, im Molekulargewichtsverhältniss mit CCl_4 behandelt, $22^1/_2$ % davon in CBr_4; $AsBr_3$ schon 28% ($TiBr_4$ $56^1/_2$%), $SiBr_4$ $87^1/_2$% und BBr_3 90% (entsprechend dem Wachsen der Zahlen 6,95 für $SnBr_4$; 7,43 für $AsBr_3$; 13,3 für $SiBr_4$; 14,3 für BBr_3).

Trockner Bromwasserstoff, oder dessen wässerige Lösung muss sich zur Verwandlung von Chlor in Brom am Kohlenstoff eignen, wie auch mehrere Reactionen darthun (Th. I, p. 148; J. B. 1876, p. 337; Verwandlung von $HCCl_3$ in CBr_4 durch Brom; von $CH_2OH . CH_2Cl$ in $CH_2Br . CH_2Br$ durch Brom u. s. w.).

Die umgekehrten Reactionsgleichungen der Tabelle, welche mögliche Umwandlungsweisen von Brom in Chlor angeben, eignen sich dazu desto besser, je tiefer man kommt, da sich in diesem Falle das Zeichen der Wärmetönung umkehrt. Demgemäss ist Chlorquecksilber das geeignete Mittel zur Bewirkung dieses Umtausches (J. B. 1870, 419; 1872, 304, 321; 1873, 321 u. s. w.), und der letztere findet bei Einwirkung von $SnCl_4$ auf CBr_4 zu gleichen Molekülzahlen bis zu $77^1/_2$% statt, bei $AsCl_3$ zu 72% ($TiCl_4$ $43^1/_2$%), bei $SiCl_4$ zu $12^1/_2$%, bei BCl_3 zu 10% (entsprechend dem Abnehmen der Zahlen — 6,95 für $SnCl_4$; — 7,43 für $AsCl_3$; — 13,3 für $SiCl_4$; — 14,3 für BCl_3). Hiernach wird Umwandlung bis zu 50%, d. i. Gleichgewicht eintreten bei CCl_4 für den Fall $Cl Z - Br Z = 9$ bis 10, was den calorischen Werthen für die Verdrängung von Chlor in Brom am Kohlenstoff in den bekannten Fällen nahe kommt (p. 35). Es sei hierzu bemerkt, dass dieselbe Umwandlung, wenn solche stattfindet am wasserstofftragenden Kohlenstoff (beim Uebergang von Bromamyl in Chloramyl), von grösserer Wärmebildung (16) begleitet ist, entsprechend dem zu erwartenden Wasserstoffcharakter dieser Kohlenstoffaffinität.

Schliesslich ist noch zu betrachten die Aenderung der physikalischen Eigenschaften, welche durch Bromeintritt herbeigeführt wird, und diesbezüglich nur diejenige, welche der Siedepunkt erfährt. Die Erhöhung des Siedepunkts ist bei Ersatz von Wasserstoff durch Brom um etwa 22° grösser, als beim Ersatz desselben Wasserstoffatoms durch Chlor; folgende Zahlen ermöglichen einen allgemeinen Einblick.

A. Siedepunktsänderung beim Ersatz von Chlor durch Brom, wenn die Verbindung nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

1. Der Ersatz findet in der Gruppe H_3C— statt:

$H_3C\,CH_2$ (Br, Cl)	39°	—	12°	=	27°
$H_3C\,CH_2\,CH_2$ (Br, Cl)	71°	—	46 1/2°	=	24 1/2°
$H_2C = CHCH_2$ (Br, Cl)	70 1/2°	—	46 1/2°	=	24°
$HC \equiv CCH_2$ (Br, Cl)	89°	—	65°	=	24°
$H_3C\,CH_2\,CH_2\,CH_2$ (Br, Cl)	100 1/2°	—	77 1/2°	=	23°
H_3C H_3C $CHCH_2$ (Br, Cl)	90 1/2°	—	69°	=	21 1/2°
$H_3C\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2$ (Br, Cl)	128 1/2°	—	106 1/2°	=	22°
H_3C H_3C $CHCH_2\,CH_2$ (Br, Cl)	120 1/2°	—	99°	=	21 1/2°
$H_3C\,H_2C\,CHCH_3$ (Br, Cl)	118 1/2°	—	98°	=	20 1/2°
$H_3C\,CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ (Br, Cl)	155 1/2°	—	133 1/2°	=	22°
$C_6H_5 . CH_2$ (Br, Cl)	201°	—	176°	=	25°
$H_3C\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2$ (Br, Cl)	178 1/2°	—	159°	=	19 1/2°
$H_3C\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2$ (Br, Cl)	199°	—	180°	=	19°

Mittel von 13: 22 1/2°

2. Der Ersatz findet in der Gruppe $H_2C=$ statt:

$H_3CCH(Br, Cl)CH_3$	62°	—	37°	=	25°
$H_3CCH = CH(Br, Cl)$	57½°	—	34°	=	23½°
$\frac{H_3C}{H_3C}CHCH = CH(Br, Cl)$	110½°	—	86°	=	24½°
$H_3CCH_2CH_2CH_2CH(Br, Cl)CH_3$	144°	—	126°	=	18°
			Mittel von 4:		23°

3. Der Ersatz findet in der Gruppe $HC\equiv$ statt:

$H_3CC(Br, Cl) = CH_2$	48½°	—	24°	=	24½°
$H_3CCH_2CH_2C(Br, Cl) = CH_2$	123°	—	96°	=	27°
$H_3CCH_2C(Br,Cl)\frac{CH_3}{CH_3}$	108½°	—	86°	=	22½°
$C_6H_5(Br, Cl)$	154°	—	132°	=	22°
$C_6H_4(Br, Cl)CH_3$ (1 . 2)	181°	—	157°	=	24°
$C_6H_4(Br, Cl)CH_3$ (1 . 3)	182°	—	156°	=	26°
$C_6H_4(Br, Cl)CH_3$ (1 . 4)	185½°	—	160½°	=	25°
$C_6H_5 . C(Br, Cl) = CH_2$	228°	—	199°	=	29°
$C_6H_3(Br, Cl)(CH_3)_2$ (1 . 3)	203½°	—	183½°	=	20°
			Mittel von 9:		24½°

B. Siedepunktserhöhung beim Ersatz von Chlor durch Brom, wenn die Verbindung auch Chlor oder Brom enthält.

I. Nur der Kohlenstoff, an welchem die Umwandlung stattfindet, trägt Chlor oder Brom.

1. Der Ersatz findet in der Gruppe H_2CCl- oder H_2CBr- statt:

Hier ist die Zahl bekannter Fälle nicht ausreichend zum Vergleich in obiger Weise; es lässt sich nur die Siedepunktserhöhung bei Bromeintritt in die Wasserstoffverbindungen mit derjenigen bei Chloreintritt vergleichen:

				Diff.
$H_3C.CH_2Cl$	12°	$H_3CCHBrCl$	84°	72°
$H_3C.CH_2Br$	39°	H_3CCHBr_2	112°	73°

				Diff.
$H_3CCH_2CH_2Cl$	46½°	$H_3CCH_2CHClBr$	110°	63½°
$H_3CCH_2CH_2Br$	71°	$H_3CCH_2CHBr_2$	122°	51°
$(H_3C)_2CHCH_2CH_2Br$	120½°	$(H_3C)_2CHCH_2CHBr_2$	170°	49½°

Mittel von 5: 61½°, bei Chloreintritt 39½°, also 22°.

2. Der Ersatz findet in der Gruppe HCCl statt:

				Diff.
H_2CCHCl	— 18°	$H_2C.CClBr$	62½°	80½°
$H_3CCHCl.CH_3$	37°	$H_3C.CClBrCH_3$	92°	55°
$H_3CCHBr.CH_3$	62°	$H_3CCBr_2.CH_3$	116½°	54½°

Mittel von 3: 63½°, bei Chloreintritt 41°, also 22½°.

3. Der Ersatz findet in der Gruppe $HCCl_2$ statt:

				Diff.
H_3CCHCl_2	58°	$H_3CCBrCl_2$	98½°	40½°
$H_3CCHClBr$	84°	H_3CCBr_2Cl	123½°	39½°

Mittel von 2: 40°, bei Chloreintritt 12°, also 28°.

II. Auch die anderen Kohlenstoffatome in der Verbindung tragen Chlor oder Brom.

1. Der Ersatz findet in der Gruppe CH_3 statt, während der direct gebundene Kohlenstoff zwei Chloratome trägt:

				Diff.
$HCClBr.CH_3$	84°	$HCClBr.CH_2Br$	163°	79°
$HCBr_2CH_3$	112°	$HCBr_2.CH_2Br$	187°	75°
$H_3C.CBrClCH_3$	92°	$H_3CCBrClCH_2Br$	170°	78°
$H_3CCBr_2CH_3$	116½°	$H_3CCBr_2CH_2Br$	190°	73½°

Mittel von 4: 76½°, bei Chloreintritt 54½°, also 22°.

2. Der Ersatz findet in der Gruppe CH_3 statt, während der direct gebundene Kohlenstoff ein Chloratom trägt:

				Diff.
H_2CClCH_3	12°	H_2CClH_2CBr	108°	96°
H_2CBrCH_3	39°	$H_2CBr.H_2CBr$	129°	90°

				Diff.
$H_2C = CBrCH_3$	$48\frac{1}{2}°$	$H_2C = CBrCH_2Br$	$142°$	$93\frac{1}{2}°$
$H_3CCHClCH_3$	$37°$	$H_3CCHClCH_2Br$	$120°$	$83°$
$H_3CCHBrCH_3$	$62°$	$H_3CCHBrCH_2Br$	$141\frac{1}{2}°$	$79\frac{1}{2}°$

Mittel von 5: 88°, bei Chloreintritt $62\frac{1}{2}$, also $25\frac{1}{2}°$.

3. Der Ersatz findet in der Gruppe CH_3 statt, während nur der indirect gebundene Kohlenstoff Halogene trägt:

				Diff.
$H_2CCl.CH_2CH_3$	$46\frac{1}{2}°$	$H_2CCl.CH_2CH_2Br$	$140\frac{1}{2}°$	$94°$
$H_2CBrCH_2CH_3$	$71°$	$H_2CBrCH_2CH_2Br$	$162\frac{1}{2}°$	$91\frac{1}{2}°$

Mittel von 2: 93°, bei Chloreintritt 68°, also 25°.

4. Der Ersatz findet in der Gruppe CH_2 statt, während der direct gebundene Kohlenstoff zwei Halogenatome trägt:

				Diff.
CCl_2CH_2	$36°$	CCl_2CHBr	$115°$	$79°$
$CBrClCH_2$	$62\frac{1}{2}°$	$CBrClCHBr$	$141\frac{1}{2}°$	$79°$
CBr_2CH_2	$91°$	CBr_2CHBr	$162\frac{1}{2}°$	$71\frac{1}{2}°$
$H_2CBrCH_2CH_2Br$	$162\frac{1}{2}°$	$H_2CBr.CHBrCH_2Br$	$220°$	$57\frac{1}{2}°$
$H_3CCH_2CHClBr$	$110°$	$H_3CCHBrCHClBr$	$177°$	$67°$
$H_2CBrCH_2CH_2Cl$	$140\frac{1}{2}°$	$H_2CBrCHBrCH_2Cl$	$197\frac{1}{2}°$	$57\frac{1}{2}°$

Mittel von 6: $68\frac{1}{2}°$, bei Chloreintritt 48°, also $20\frac{1}{2}°$.

5. Der Ersatz findet in der Gruppe CH_2 statt, während der direct gebundene Kohlenstoff ein Halogenatom trägt:

				Diff.
$H_2C = CBrCH_3$	$48\frac{1}{2}°$	$HCBr = CBrCH_3$	$132°$	$83\frac{1}{2}°$
$H_3CCH_2CH_2Cl$	$46\frac{1}{2}°$	$H_3CCHBrCH_2Cl$	$120°$	$73\frac{1}{2}°$
$H_3CCH_2CH_2Br$	$71°$	$H_3CCHBrCH_2Br$	$141\frac{1}{2}°$	$70\frac{1}{2}°$
$H_3CCH_2CH_2CH_2Br$	$100\frac{1}{2}°$	$H_3CCH_2CHBrCH_2Br$	$164\frac{1}{2}°$	$64°$

Mittel von 4: 73°, bei Chloreintritt 50°, also 23°.

6. Der Ersatz findet in der Gruppe CH statt, während der direct gebundene Kohlenstoff ein Halogenatom trägt:

				Diff.
$H_2C = CHCH_2Br$	$70^1/_2{}^0$	$H_2CCBrCH_2Br$	142^0	$71^1/_2{}^0$
$HCBr = CHCH_3$	$57^1/_2{}^0$	$HCBr = CBrCH_3$	132^0	$74^1/_2{}^0$
$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CHCH_2Br$	$90^1/_2{}^0$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CBrCH_2Br$	$158^1/_2{}^0$	68^0
$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CHCH = CHBr$	$110^1/_2{}^0$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CHCBr = CHBr$	175^0	$64^1/_2{}^0$
C_6H_5Br	154^0	$C_6H_4Br_2$ (1 . 2)	224^0	70^0

Mittel von 5: $69^1/_2{}^0$, bei Chloreintritt 45^0, also $24^1/_2{}^0$.

7. Der Ersatz findet in der Gruppe CH_2Cl statt, während der direct gebundene Kohlenstoff ein Halogenatom trägt:

				Diff.
H_2CClH_2CBr	108^0	$H_2CBrHCClBr$	163^0	55^0
H_2CBrH_2CBr	129^0	$H_2CBrHCBr_2$	187^0	58^0
$H_3CCHBrCH_2Cl$	120^0	$H_3CCHBrCHBrCl$	177^0	57^0

Mittel von 3: 57^0, bei Chloreintritt $35^1/_2{}^0$, also $21^1/_2{}^0$.

Die durch Bromeintritt verursachte Siedepunktsänderung, überall von derjenigen, welche Chlor bewirkt, gleich verschieden, wird also auch wie die letztere in gleicher Weise durch die Anwesenheit von Halogenen, namentlich von Chlor und Brom beeinflusst; deshalb konnte in den früheren Tabellen für Siedepunktsänderung durch Chloreintritt, an einigen Stellen Chlor durch Brom ersetzt werden; deshalb zeigen diejenigen isomeren Chlorbromkohlenwasserstoffe, welche durch Umtausch von Chlor und Brom auf einander zurückführbar sind, fast gleichen Siedepunkt, wie $H_3CCHClCH_2Br$ und $H_3CCHBrCH_2Cl$, $CH_2ClCHBrCH_2Cl$ und $CH_2ClCHClCH_2Br$ (B. B. IV, 604 und 702).

C. Bindung von Kohlenstoff an Jod.

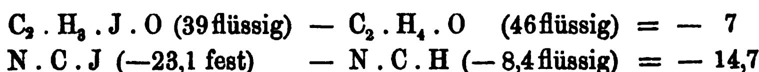
Die Eintheilung dieses Abschnitts wird derjenigen des vorigen entsprechend folgendermaassen gewählt:

1. Das gegenseitige Verhalten des Jods und Wasserstoffs am Kohlenstoff.
2. Das gegenseitige Verhalten des Jods, Chlors und Broms am Kohlenstoff.
3. Die durch Jodeintritt bedingte Aenderung der physikalischen Beschaffenheit.

---

1. Das gegenseitige Verhalten des Jods und Wasserstoffs am Kohlenstoff.

Wie sich aus dem Vergleiche der Bildungswärmen ergiebt, ist der einfache Uebergang des am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs in Jod weder beim Aldehyd noch beim Cyanwasserstoff von Wärmebildung begleitet:



$C_2 . H_3 . J . O$ (39 flüssig) — $C_2 . H_4 . O$ (46 flüssig) = — 7
N . C . J (—23,1 fest) — N . C . H (— 8,4 flüssig) = — 14,7

demgemäss ist die bezeichnete Umwandlung im Allgemeinen eine schwierigere Aufgabe; sie findet nach folgender Gleichung statt:



$$(\equiv C) . H + J . Z = (\equiv C) . J + H . Z,$$

worin bei verschiedenen Werthen von Z folgende thermische Zahlen für H . Z — J . Z erhalten werden:

Z	Reactionsgleichung.	HZ — JZ
J	$(\equiv C) H + J_2 = (\equiv C) J + H J$	— 6,2 — 0 = — 6,2 (— 0,6 f. gasf. Jod; + 13,2 in Lösung).
$O_3 J$	$(\equiv C) H + J_2 O_5 = (\equiv C) J + (J O_3 H + O_2)$	55,71 — 43,07 = 12,64 (in Lösung).
$O_3 H$	$(\equiv C) H + J O_3 H = (\equiv C) J + (H_2 O + O_3)$	68,36 — 55,71 = 12,65 (in Lösung).
$O_3 K$	$(\equiv C) H + J O_3 K = (\equiv C) J + (K O H + O_3)$	116,46 — 116,62 = — 0,16 (in Lösung).

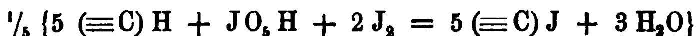
Die directe Einführung des Jods durch das Element selbst ist demnach nur ausnahmsweise ausführbar, wie in den Kohlenwasserstoff $(H_3C)_2CHC\equiv CH$ (J. B. 1877, 364) unter Bildung von $(H_3C)_2CHC\equiv CJ$, in Aceton u. s. w.; kräftiger jodirend wirkt die Jodsäure, welche die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu jodiren fähig ist; schliesslich sei noch das Jodchlor erwähnt, das nach der Gleichung:



$$(\equiv C)H + JCl = (\equiv C)J + HCl$$

einzuwirken fähig ist (auf Benzol z. B.), wobei jedoch die gebildete Jodverbindung grösstentheils weiterer Umwandlung unterliegt (J. B. 1868, 342).

Unter den Mitteln, welche die Reaction erleichtern durch Zuwachs der dabei auftretenden Wärmebildung, stehen in erster Linie diejenigen, welche den bei Einwirkung von Jod auftretenden Jodwasserstoff oxydiren, da $JHAq + \frac{1}{2}O = J + \frac{1}{2}H_2O$ einer Wärmeentwickelung von 34,18 — 13,17 = 21,01 entspricht; demgemäss eignet sich ein Gemenge von Jod und Jodsäure zum Ersatz des Wasserstoffs durch Jod in organischen Verbindungen und für die Reaction:



$$\frac{1}{5}\{5(\equiv C)H + JO_3H + 2J_2 = 5(\equiv C)J + 3H_2O\}$$

ist der Werth von H . Z — J . Z = $\frac{1}{5}$ {3 . 68,36 — 55,71} = 29,87, also um 16,67 grösser, als bei Benutzung des einfachen Jods, während Anwesenheit von Alkalien (KOH) die Wärmeentwicklung durch Umwandlung des gebildeten Jodwasserstoffs in Jodkalium ($JHAq + KOH.Aq = KJAq$) nur, wie bei Brom und Chlor, um etwa 14 zu steigern vermag. Wirkliche Anwendung fand (ausser Kali u. s. w. in der Jodoformdarstellung und den Alkalisalzen der schwachen Säuren, wie Natriumcarbonat, zum nämlichen Zweck) Quecksilberoxyd (J. B. 1869, 428; 1874, 306), durch welches die Wärmeentwicklung sich um ($JHAq + \frac{1}{2}HgO = \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}HgJ_2$) 22,83 erhöht.

Die Einführung des Jods statt Wasserstoff bleibt, trotz Anwendung der besten Mittel, eine weit schwierigere, als diejenige des Chlors und Broms; demgemäss fehlen fast die That-

sachen zum Vergleiche der Leichtigkeit, mit welcher diese Einführung in verschiedene Verbindungen oder in eine Verbindung an verschiedenen Stellen stattfindet, und es kann in dieser Hinsicht nur erwähnt werden, dass Jod in Chlor- oder Jodbenzol in die Parastellung (1 . 4) eintritt (J. B. 1875, 364).

Die Rückverwandlung des Jods in Wasserstoff findet, der Schwierigkeit der umgekehrten Reaction entsprechend, äusserst leicht statt, nach der allgemeinen Gleichung:



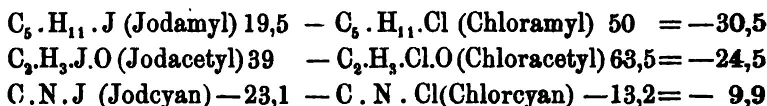
$$(\equiv C)\,J + H\,.\,Z = (\equiv C)\,H + H\,.\,Z.$$

Wo bei Chlor diese Reaction durch Wasserstoff, Jodwasserstoff und Wasser mit Natriumamalgam, Zink oder Magnesium ausführbar war, ist dieselbe hier auch durch Kupfer und Wasser zu bewirken (bei Jodoform J. B. 1857, 267), sogar durch Quecksilber in salzsaurer Lösung (bei Jodallyl, l. c.). Wo bei Brom in einigen Fällen dieselbe Umwandlung durch Alkalien ausführbar war, ist sie hier sogar durch Wasser zu bewirken, wahrscheinlich durch einen Vorgang, welcher im Umgekehrten der dritten Gleichung zur Jodeinführung seinen Ausdruck findet: Jodkohlenstoff wird durch Wasser leicht in Jodoform verwandelt (Theil I, p. 149), das letztere bei höherer Temperatur in Jodmethylen (Theil I, p. 125), schliesslich sogar in Methan (bei Anwesenheit von Jodkalium J. B. 1857, 267). Es sei bemerkt, dass von den vier Chloreinführungsmitteln bei Brom eins in einigen Fällen im umgekehrten Sinne wirkt, bei Jod drei.

Wie beim Chlor und Brom deren weitere Einführung statt Wasserstoff im Allgemeinen durch Anwesenheit dieser Elemente an Kohlenstoff, an welchem die Umwandlung stattfindet, erschwert wird, so scheint auch die Rückverwandlung des Jods in Wasserstoff bei Anwesenheit mehrerer Atome jenes Elements leichter vor sich zu gehen; beim Jodkohlenstoff z. B. leichter als beim Jodoform. In dieser Beziehung liegen sonst nur wenige qualitative Angaben vor: Jodmethyl verwandelt sich mit Jodwasserstoff bei 150° leicht in Methan; Jodäthyl schwierig in Aethan (J. B. 1867, 543); Jodpropyl nicht in Propan bei derselben Temperatur (J. B. 1872, 311).

2. Das gegenseitige Verhalten des Jods, Chlors und Broms am Kohlenstoff.

Der einfache Uebergang des Chlors in Jod am Kohlenstoff ist, wie sich aus Vergleich folgender Bildungswärmen ergiebt:



$C_5 . H_{11} . J$ (Jodamyl) 19,5 — $C_5 . H_{11} . Cl$ (Chloramyl) 50 = —30,5
$C_2.H_3.J.O$ (Jodacetyl) 39 — $C_2.H_3.Cl.O$ (Chloracetyl) 63,5 = —24,5
$C.N.J$ (Jodcyan) —23,1 — $C.N.Cl$ (Chlorcyan) —13,2 = — 9,9

von Wärmeabsorption begleitet; ebenso, jedoch in geringerem Grade, derjenige des Broms in Jod:



$C_5 . H_{11} . J$ (Jodamyl) 19,5 — $C_5 . H_{11} . Br$ (Bromamyl) 34 = —14,5
$C_2.H_3.J.O$ (Jodacetyl) 39 — $C_2.H_3.Br.O$ (Bromacetyl) 53,6 = —14,6

Die allgemeine Gleichung, nach welcher diese Vorgänge stattfinden, ist:



$$(\equiv C) . Cl, Br + J . Z = (\equiv C) . J + Cl, Br . Z.$$

Für verschiedene Fälle erhält man die auf der nachfolgenden Seite mitgetheilten thermischen Werthe für Cl . Z — J . Z und Br . Z — J . Z:

Z	Reactionsgleichung.	Cl . Z — J . Z	Br . Z — J . Z
$Ca^1/_2$	$^1/_2$ {2(≡C).Cl,Br + CaJ_2 = 2 (≡C) J + Ca $(Cl,Br)_2$}	85,11 — 53,82 = 31,29 (26,15 L.[1]).	70,62 — 53,82 = 16,8 (15,21 L.[1]).
H	„ + H J = „ + H (Cl, Br)	22 — (—6,04) = 28,04 (26,15 L.).	8,44 — (—6,04) = 14,48 (15,21 L.).
$Al^1/_3$	$^1/_6$ {6 „ + Al_2J_6 = 6 „ + $Al_2(Cl,Br)_6$}	58,63 — 28,77 = 24,86	44,20 — 28,77 = 15,43
$Si^1/_4$	$^1/_4$ {4 „ + Si J_4 = 4 „ + Si $(Cl,Br)_4$}	39,4 — 14,5 = 24,9	30,1 — 14,5 = 15,6
Na	„ + NaJ = „ + Na (Cl, Br)	97,69 — 69,08 = 28,61 (26,21 L.).	85,73 — 69,08 = 16,65 (15,28 L.).
O_3H	„ + HO_3J = „ + HO_3(Cl,Br)	23,94 — 55,71 = —31,77 (L.).	12,42 — 55,71 = —43,29 (L.).
$P^1/_3$	$^1/_3$ {3 „ + P J_3 = 3 „ + P $(Cl, Br)_3$}	25,27 — 3,5 = 21,77	14,2 — 3,5 = 10,7
$Cu^1/_2$	$^1/_2$ {2 „ + Cu J_2 = 2 „ + Cu $(Cl,Br)_2$}	31,35 — 5,2 = 26,15 (L.).	20,41 — 5,2 = 15,21 (L.).
NH_4	„ + NH_4J = „ + NH_4(Cl,Br)	90,62 — 64,13 = 26,49 (26,16 L.).	80,18 — 64,13 = 16,05 (15,22 L.).
K	„ + K J = „ + K (Cl, Br)	105,61 — 80,13 = 25,48 (26,15 L.).	95,31 — 80,13 = 15,18 (15,21 L.).
$Pb^1/_2$	$^1/_2$ {2 „ + Pb J_2 = „ + Pb $(Cl,Br)_2$}	41,38 — 19,83 = 21,55	32,22 — 19,83 = 12,39
Cu	„ + Cu J = „ + Cu (Cl, Br)	32,87 — 16,26 = 16,61	24,98 — 16,26 = 8,72
$As^1/_3$	$^1/_3$ {3 „ + AsJ_3 = 3 „ + As $(Cl,Br)_3$}	23,13 — 4,2 = 18,93	15,7 — 4,2 = 11,5
Hg	„ + Hg J = „ + Hg (Cl,Br)	41,27 — 24,22 = 17,05	34,14 — 24,22 = 9,92
Ag	„ + Ag J = „ + Ag (Cl, Br)	29,38 — 13,8 = 15,58	22,7 — 13,8 = 8,9
$Hg^1/_2$	$^1/_2$ {2 „ + HgJ_2 = 2 „ + Hg $(Cl,Br)_2$}	31,58 — 17,15 = 14,43	25,27 — 17,15 = 8,12
Au	„ + AuJ = „ + Au (Cl, Br)	5,81 — (—5,52) = 11,33	0,08 — (—5,52) = 5,6
O	„ + J = „ + (Cl, Br)	0 — 0 = 0	0 — 0 = 0

[1]) L = in Lösung.

Die Reihenfolge dieser Zahlen ist derjenigen beim Brom gleich; während jedoch dort die Grösse denselben Verlauf nahm, verhält es sich hier anders; dieselbe ist für Jodeinführung statt Chlor:

$Ca^1/_2$, Na, H, NH_4, $Cu\,^1/_2$ (?), K, $Si\,^1/_4$, $Al\,^1/_3$, $P^1/_3$, $Pb^1/_2$, $As^1/_3$, Hg, Cu, Ag, $Hg^1/_2$, Au, o, O_3H,

sie ist für Jodeinführung statt Brom:

$Ca^1/_2$, Na, NH_4, $Si^1/_4$, $Al^1/_3$, $Cu^1/_2$ (?), K, H, $Pb^1/_2$, $As^1/_3$, $P^1/_3$, Hg, Ag, Cu, $Hg^1/_2$, Au, o, O_3H.

Es lässt sich erwarten, dass die Umwandlung des Chlors in Jod durch die vorangehenden Körper in obiger Reihenfolge am leichtesten bewirkbar sei; demgemäss eignen sich dazu Jodwasserstoff, Jodkalium und Jodaluminium. Erstere Verbindung wirkt jedoch leicht weiter ein unter Ersatz des eingetretenen Jods durch Wasserstoff; so giebt z. B. $C_6H_5 . CH_2Cl$ kalt mit $JH : C_6H_5 . CH_2J$, warm jedoch $C_6H_5 . CH_3$ (J. B. 1869, p. 424), während $HCCl_3$ zuerst HCJ_3, sodann aber H_2CJ_2 giebt (Theil I, p. 125) u. s. w. Anderseits ist die Reaction mit Al_2J_6 äusserst leicht und sogar da ausführbar, wo Jodkalium nachlässt; die Mischbarkeit der zu jodirenden Körper mit Al_2J_6 spielt hier möglicherweise eine Rolle, vielleicht auch eine beschleunigende Wirkung, derjenigen gleich, welche Al_2Br_6 auf die Bromirung (siehe daselbst) ausübt.

Die Umwandlung des Jods in Chlor, durch das Umgekehrte obiger Gleichungen ausgedrückt, wird voraussichtlich am leichtesten durch die letzteren Körper jener Reihenfolge ausführbar sein; demgemäss eignen sich dazu Chlor (Chlorjod), Quecksilberchlorid und Chlorsilber (Bildung von $CH_2Cl . CH_2Cl$ aus $CH_2J . CH_2Cl$ und AgCl, J. B. 1872, 304). Die Leichtigkeit, womit das Chlor diesen Ersatz bewirkt, übertrifft zwar diejenige, mit welcher genanntes Element das Brom ersetzt, derart, dass die Jodkohlenwasserstoffe zuerst alles Jod und erst dann Wasserstoff in Chlor umtauschen; eine weitere Substitution des Wasserstoffs ist jedoch oft schwierig zu umgehen, besser beim Gebrauch

von Chlorjod, ganz bei demjenigen von Quecksilberchlorid. Schliesslich sei erwähnt, dass für die jod- statt chloreinführenden Mittel hiernach ClZ — JZ grösser als 24,86 (für Al $1/_3$), für die Chlor statt Jod einführenden Mittel kleiner als 15,58 (für Hg) sein muss, was mit der Wärmeabsorption (23,5) beim Uebergang von Chlor- in Jodacetyl im Einklang ist, wonach jedoch diejenige (30,5) beim Uebergang von Chlor- in Jodamyl etwas gross erscheint.

Die Umwandlung des Broms in Jod ist ebenfalls durch Jodwasserstoff bewirkbar (Umwandlung von CH_2BrCH_2Br in CH_2JCH_2J, J. B. 1870, p. 418), wiewohl auch hier die Möglichkeit einer weitergehenden Reaction vorliegt (Umwandlung von $CH_3CHBrCH_2Br$ in $CH_3CHBrCH_3$, J. B. 1872, p. 315); auch Jodkalium vermag Brom in Jod umzuwandeln (J. B. 1857, 267). Das Umgekehrte bewirken Brom selbst (und Bromjod), Kupferbromür und Kupferbromid; da im letzteren Falle die Einwirkung folgendermaassen stattzufinden scheint:



$$2\,(\equiv C)\,J + CuBr_2 = 2\,(\equiv C)\,Br + CuJ + J,$$

so ist der Werth für Br . Z — J . Z = $1/_2$ Cu . Br_2 — $1/_2$ Cu . J = 20,41 — 8,13 = 12,28 statt 15,21; und hiernach ist für die Jod- statt Brom-Einführung BrZ — JZ grösser, als 15,21 (für J), für die Brom- statt Jod-Einführung kleiner als 12,28, was mit der Wärmeabsorption (14,5 und 14,6) beim Uebergange von Brom- in Jodamyl und von Brom- in Jodacetyl im Einklang steht.

Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Halogenenumtausch stattfindet, zwar in allgemeinen Zügen, weil am Kohlenstoff vor sich gehend, eine gleiche, ist doch etwas verschieden für einzelne verschiedene Fälle, weil in diesen das an Kohlenstoff Gebundene nicht dasselbe ist. Das an den Benzolkern gebundene Chlor tauscht sich durch Jodwasserstoff schwierig in Jod um: C_6Cl_6 und C_6H_5Cl werden nicht geändert unter Umständen, unter denen $HCCl_3$, H_5C_2Cl, H_9C_4Cl und $H_{11}C_5Cl$ sich in Jodverbindungen umwandeln (J. B. 1868, p. 293), $C_6H_4Cl . CH_3$ nicht, wo $C_6H_5 . CH_2Cl$ angegriffen wird (J. B. 1869, p. 424); dass diese Fähig-

keit des Umtausches von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff herrührt, könnte man schliessen aus dem Widerstande, welchen $H_3C.CCl_2.CH_3$ der Einwirkung des Jodwasserstoffs entgegenstellt (J.B. 1871, p. 316). Unter sonst gleichen Umständen scheint die Ueberführung des Chlors in Jod leichter zu erfolgen, als die Verwandlung des letztgenannten Elementes in Wasserstoff: $CH_2J.CH_2Cl$ giebt mit Jodwasserstoff Jodäthylen, kein Chloräthyl (J. B. 1870, p. 420). Sind die Umstände, d. i. hier die Gruppen, in welchen das Halogen sich vorfindet, jedoch ungleich, so kann das Umgekehrte eintreten, und wieder scheint dann ein Mehrgehalt von Wasserstoff den Kohlenstoff zu diesem Umtausch zu befähigen: so giebt $CH_3.CHCl.CH_2Cl$ statt Jodpropylen $CH_3CHClCH_3$ (J. B. 1872, p. 316), $CH_3.CHCl.CH_2J$ statt der genannten Verbindung $CH_3.CHJ.CH_3$ (J. B. 1870, p. 418).

Die Umwandlung des Broms durch dasselbe Reagens in Jod scheint etwas leichter vor sich zu gehen: $C_6H_4Br.CH_3$ wird angegriffen, wo $C_6H_4Cl.CH_3$ widersteht (J. B. 1872, p. 365 und l. c.); auch $H_3C.CHBr.CH_2Br$ wird in $H_3C.CHBr.CH_3$ verwandelt (J. B. 1872, p. 315).

Die Umwandlung der Chlorverbindungen durch Jodkalium wird erschwert durch die Anwesenheit von mehreren Chloratomen an demselben Kohlenstoff: CCl_4 und $H_3C.CHCl_2$ lassen sich nur durch Jodaluminium umwandeln (Theil I, p. 148, J. B. 1874, p. 324). Auch $HCCl_3$ und $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$ werden von Jodkalium nicht geändert (J. B. 1873, p. 376). Durch die Bromverbindungen des Kupfers schliesslich lassen sich $H_3CCH CH_2J$, $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CHCH_2CH_2J$ und $H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2J$ umwandeln, während Jodpropyl dazu unfähig ist (J. B. 1872, p. 311, 341; 1870, p. 941).

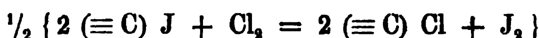
In allen diesen Fällen, wie überhaupt da, wo es sich um die Geschwindigkeit einer Reaction handelt, ist nur ein Vergleich qualitativer Angaben möglich; aus diesem ergiebt sich jedoch im Allgemeinen, dass bei den bis jetzt betrachteten Umwandlungen die Geschwindigkeit eines Vorgangs dann bedeu-

tend erhöht wird, wenn Umtausch eines an Kohlenstoff gebundenen Jodatoms stattfindet, und dass in Folge dessen diejenige von zwei möglichen Reactionen, welche von der kleinsten Wärmebildung begleitet wird, dennoch in den Vordergrund treten kann. Scharf tritt solches hervor in der Einwirkung von Chlor auf eine Jodkohlenwasserstoffverbindung; die Chlorsubstitution nach der Gleichung:



$$(\equiv C)\,H + Cl_2 = (\equiv C)\,Cl + HCl$$

entspricht beim Aldehyd 17,5 + 22 = 39,5 Cal., während Ersatz des Jods:



$$\tfrac{1}{2}\,\{2\,(\equiv C)\,J + Cl_2 = 2\,(\equiv C)\,Cl + J_2\}$$

im damit vergleichbaren Falle, also beim Jodacetyl, nur 23,5 Cal. entspricht. Dennoch findet im Allgemeinen zunächst Jodersatz und dann erst Substitution in Jodkohlenwasserstoffen statt.

Aehnliches ergiebt sich bei der Reduction von Chlor- und Jodverbindungen. Die Wärmeentwicklung der Vorgänge:



$$(\equiv C)\,Cl + H_2 = (\equiv C)\,H + HCl$$



und $(\equiv C)\,J + H_2 = (\equiv C)\,H + HJ$

entspricht, bei Anwesenheit von Wasser, für Chlor- und Jodacetyl (wiewohl daselbst nicht ausführbar) resp. 39,3 — 17,5 = 21,8 und 13,2 — (— 7) = 20,2; trotzdem erfolgt der Jodersatz bedeutend leichter, d. h. derselbe geht mit grösserer Geschwindigkeit vor sich.

Diese grössere Geschwindigkeit der Jodreaction, ungeachtet der kleineren Wärmeentwicklung, ermöglicht die Beschleunigung einer Reaction, bei welcher es sich um Ersatz von Chlor und Brom durch Wasserstoff handelt, indem vorübergehend an die Stelle dieser Halogene Jod eingeführt wird. Demnach eignet sich zur Chlor- und Bromreduction statt Kupfer und Wasser: Kupfer, Wasser und Jodkalium (J. B. 1857, 267), statt Phosphor und Wasser: Phosphor, Wasser und Jodwasserstoff, statt Wasserstoff: Jodwasserstoff; die Wärmeentwicklung ist dabei fast dieselbe.

Beim Brom, dem Chlor gegenüber, zeigt sich, doch in weit geringerem Grade, dasselbe; wiewohl Ersatz von Wasserstoff durch Chlor (39,5 beim Aldehyd) in Wärmebildung denjenigen von Brom durch Chlor (10,1 beim Bromacetyl) weit übertrifft, findet doch, wenn auch vereinzelter, im Bromkohlenwasserstoffe durch Chlor zuerst Bromersatz statt. Auch die Wärmeentwicklung bei Reduction des Broms durch Wasserstoff entspricht im bekannten Falle (für Bromacetyl) bei Anwesenheit von Wasser 28,38 — 7,6 = 20,78 Cal., also weniger als beim Chlor (21,8); dennoch ist $C_6H_4BrCH_3$ leichter durch Jodwasserstoff reducirbar, als $C_6H_4ClCH_3$ (J. B. 1872, 365; 1869, 424), $CH_3CBr_2CH_3$ leichter durch Wasserstoff in stat. nasc., als $CH_3CCl_2CH_3$ (J. B. 1872, p. 316).

3. Die durch Jodeintritt bedingte Aenderung der physikalischen Beschaffenheit

zeigt sich wieder in der Siedepunktserhöhung, welche diejenige bei Bromeinführung im Mittel um etwa 25° übertrifft.

Die beim Chlor- und Bromeintritt gefundenen Regelmässigkeiten scheinen auch hier zu gelten; jedoch ist die Zahl bekannter Jodkohlenwasserstoffsiedepunkte zu einem derartigen Vergleiche nicht ausreichend; nur Folgendes sei hier erwähnt:

a. Der Eintritt von Jod in die Gruppe CH_3 ist von grösserer Siedepunktserhöhung begleitet, als derjenige von Jod in die Gruppe CH_2:

				Diff.
$H_3CCH_2CH_2J$	102°	$H_3CCHJCH_3$	91½°	10½°
$H_2CCH_2CH_2CH_2J$	130°	$H_3CCH_2CHJCH_3$	118°	12°
$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2J$	155½°	$H_3CCH_2CH_2CHJCH_3$	146°	9½°
„	„	$H_3CCH_2CHJCH_2CH_3$	145°	10½°
$\frac{H_3C}{H_3C}CHCH_2CH_2J$	147°	$\frac{H_3C}{H_3C}CHCHJCH_3$	128°	19°
$\frac{H_2CJ}{H_3C}CHCH_2CH_3$	144½°	„	„	16½°

				Diff.
$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2J$	179½°	$H_3CCH_2CH_2CH_2CHJCH_3$	166°	13½°
$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2J$	202°	$H_3CCH_2CH_2CHJCH_2CH_2CH_3$	185°	17°

Mittel von 8: 13½°

b. Der Eintritt von Jod in die Gruppe CH_3 ist von grösserer Siedepunktserhöhung begleitet, als derjenige von Jod in die Gruppe CH:

$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CHCH_2J$	120½°	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CJCH_3$	98½°	22°
$H_3CCH_2CH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2J}$	144½°	$H_3CCH_2CJ\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$	128°	16½°
$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CHCH_2CH_2J$	147°	„	„	19°

Mittel von 3: 19°

c. Die Anwesenheit von Chlor, Brom und Jod übt auf die Siedepunktserhöhung durch neu eintretendes Chlor, Brom und Jod denselben Einfluss aus:

	α. Eintreten von Chlor:	Differenz.	β. Eintreten von Brom:	Differenz.	γ. Eintreten von Jod:	Differenz.
H_3CCH_2Cl 12°	H_3CCHCl_2 58°	46°	$H_3CCHClBr$ 84°	72°	$H_3CCHClJ$ 118°	106°
H_3CCH_2Br 39°	$H_3CCHBrCl$ 84°	45°	H_3CCHBr_2 112°	73°	$H_3CCHBrJ$ 142°	103°
H_3CCH_2J 72°	$H_3CCHJCl$ 118°	46°	$H_3CCHJBr$ 142°	70°	H_3CCHJ_2 178°	106°

d. Die Anwesenheit von Halogenen an demselben Kohlenstoff übt auch auf die durch Eintreten des Jods verursachte Siedepunktserhöhung einen herabdrückenden Einfluss aus:

				Diff.
$H_3CCHClJ$	118°	H_2CClCH_2J	137½°	19½°

				Diff.
$H_3CCHBrJ$	142°	H_3CBrCH_2J [1]	164½°	22½°
$H_3CCBrJCH_3$	147½°	$H_3CCHBrCH_2J$	164°	16½°

e. Die durch Eintreten des Jods (wie auch des Chlors und Broms) verursachten Siedepunktsänderungen werden beim Steigen des Siedepunkts selbst kleiner:

				Diff.
H_3CCH_2Br	39°	H_3CCH_2J	72°	33°
$H_3CCH_2CH_2Br$	71°	$H_3CCH_2CH_2J$	102°	31°
$H_3CCH_2CH_2CH_2Br$	100½°	$H_3CCH_2CH_2CH_2J$	129½°	29°
$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2Br$	128½°	$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2J$	155½°	27°
$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	155½°	$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2J$	179½°	24°
$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	199°	$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2J$	221°	22°

II.

Die Bindung von Kohlenstoff an Sauerstoff und Schwefel.

Auch hier werden die Bildungswärmen der diesbezüglichen Verbindungen aus den Elementen vorangestellt werden, jedoch nach Angabe der gewählten Eintheilung; in erster Linie nach Art des an Kohlenstoff gebundenen Elements.

A. Die Bindung von Kohlenstoff an Sauerstoff.

In zweiter Linie wird dieser Abschnitt nach Art des Elements, dessen Bindung an Kohlenstoff mit derjenigen von Sauerstoff verglichen wird, in folgende Kapitel zerfallen:

1. Das gegenseitige Verhalten von Sauerstoff und Wasserstoff am Kohlenstoff.

---

[1] Siedepunkt wahrscheinlich etwa 5° zu hoch. (J. B. 1874, 324.)

2. Das gegenseitige Verhalten von Sauerstoff und Halogenen am Kohlenstoff. Ein Schlusskapitel berücksichtigt:
3. Den Einfluss des Sauerstoffs auf die chemische und physikalische Beschaffenheit von Kohlenstoffverbindungen.

---

1. Zur Beurtheilung des gegenseitigen Verhaltens von Sauerstoff und Wasserstoff am Kohlenstoff

seien die bekannten Bildungswärmen folgender Verbindungen zusammengestellt:

Methylalkohol	$C.H_4.O$	62	(flüssig).
		53,6	(gasförmig).
Ameisensäure	$C.H_2.O_2$	95,5	(fest).
		93	(flüssig).
		87,4	(gasförmig).
Kohlenoxyd	$C.O$	25	
Kohlendioxyd	$C.O_2$	100	(fest).
		94	(gasförmig).
Kohlenoxychlorid	$C.O.Cl_2$	34,4	
Ameisensaures Methyl	$C_2.O_2.H_4$	74	(flüssig).
		67	(gasförmig).
Aethylalkohol	$C_2.H_6.O$	74	(flüssig).
		64,4	(gasförmig).
Aldehyd	$C_2.H_4.O$	46	(flüssig).
		40	(gasförmig).
Essigsäure	$C_2.H_4.O_2$	118,4	(fest).
		116	(flüssig).
		109,9	(gasförmig).
Oxalsäure	$C_2.H_2.O_4$	197	
Chloracetyl	$C_2.H_3.O.Cl$	63,5	
Bromacetyl	$C_2.H_3.O.Br$	53,6	
Jodacetyl	$C_2.H_3.O.J$	39	
Ameisensaures Aethyl	$C_3.H_6.O_2$	96,4	
Essigsaures Methyl	$C_3.H_6.O_2$	91,8	

Aethyloxyd	$C_4 . H_{10} . O$	53	(flüssig).
		46,3	(gasförmig).
Essigsaures Aethyl	$C_4 . H_8 . O_2$	119	(flüssig).
		109,7	(gasförmig).
Essigsäureanhydrid	$C_4 . H_6 . O_3$	150	
Oxalsaures Methyl	$C_4 . H_6 . O_4$	184,8	
„ Aethyl	$C_6 . H_{10} . O_4$	203,2	
Aceton	$C_3 . H_6 . O$	65	(flüssig).
		56,9	(gasförmig).
Propylaldehyd	$C_3 . H_6 . O$	69	
Buttersäure	$C_4 . H_8 . O_2$	155	
Amylalkohol	$C_5 . H_{12} . O$	96	(flüssig).
		85,3	(gasförmig).
Valeriansäure	$C_5 . H_{10} . O_2$	158	
Amyloxyd	$C_{10} . H_{22} . O$	89,3	
Phenol	$C_6 . H_6 . O$	34	
Cetylalkohol	$C_{16} . H_{34} . O$	112	
Margarinsäure	$C_{16} . H_{32} . O_2$	223	

Während die Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor, wegen der einatomigen Natur des letzteren Elements, nur von einer Art war, und demgemäss durch eine allgemeine Gleichung ausgedrückt werden konnte, verhält es sich mit dem zweiatomigen Sauerstoff anders; derselbe kann in Verbindungen, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, ganz verschieden gebunden sein:

1. Doppelbindung an Kohlenstoff C = O.
2. Zweifache Bindung an Kohlenstoff C — O — C.
3. Theilweise Bindung an Kohlenstoff und Wasserstoff (Hydroxylgruppe) C — O — H [1]).
4. Theilweise Bindung an Kohlenstoff und Sauerstoff (Chinongruppe) C — O — O — C.

[1]) Ueber theilweise Bindung an Kohlenstoff und Halogenen folgen nachher einige Erläuterungen.

Bezüglich der Umwandlung aus den entsprechenden Wasserstoffverbindungen lässt sich thermisch Folgendes angeben:

1. In der Gleichung:



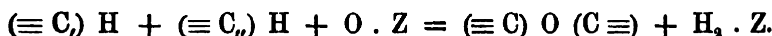
$$(=C)\,H_2 + O\,.\,Z = (=C)\,O + H_2\,.\,Z$$

ist der Werth von $(=C)\,O - (=C)\,H_2$ in nachstehenden Fällen:

Uebergang	von	Methylalkohol	in	Ameisensäure	31 (33,8 gasf.)
„	„	Aethylalkohol	„	Essigsäure	42 (45,5 „)
„	„	Amylalkohol	„	Valeriansäure	62
„	„	Cetylalkohol	„	Margarinsäure	111
„	„	Aethyloxyd	„	essigs. Aethyl	66 (63,4 „)
„	„	essigs. Aethyl	„	Essigs.-anhyd.	31,

also immer positiv und mit der Molekulargrösse wachsend.

2. Auch dieser Fall ist auf obige Gleichung zurückführbar, wenn dieselbe etwas geändert wird:



$$(\equiv C_{\prime})\,H + (\equiv C_{\prime\prime})\,H + O\,.\,Z = (\equiv C)\,O\,(C\equiv) + H_2\,.\,Z.$$

Der Werth von $(\equiv C)\,O\,(C\equiv) - \{(\equiv C_{\prime})\,H + (\equiv C_{\prime\prime})\,H\}$ ist in folgenden Fällen:

Uebergang	v.	Methan u. Aldehyd	in	essigs. Methyl	29,8 (23,8 gasf.).
„	„	Aldehyd	„	Essigs.-anhyd.	58.

Im zweiten Falle, und bei diesem sind die thermischen Angaben am zuverlässigsten, stimmt dieser Werth nicht nur im Zeichen, sondern auch in der Grösse mit obigem beim gleichen Molekulargewichte ziemlich überein.

3. Bei der dritten Umwandlung, welche durch folgende Gleichung auszudrücken ist:



$$(\equiv C)\,H + O = (\equiv C)\,OH$$

ergiebt sich der Werth von $(\equiv C)\,OH - (\equiv C)\,H$ in nachstehenden Fällen:

Uebergang	von	Methan zu Methylalkohol	40	(flüssig).
			33,6	(gasförmig).
„	„	Aldehyd zu Essigsäure	70	(flüssig).
			69,9	(gasförmig).
„	„	Propylaldehyd z. Propionsäure	74,2.	

Dieser einfachen Hydroxyleinführung schliesst sich ein complicirterer Fall an, in welchem durch vorhergehende Anwesenheit einer Hydroxylgruppe, nach Einführung der zweiten, ein Zusammenfallen stattfindet, welches durch folgende Gleichungen auszudrücken ist:

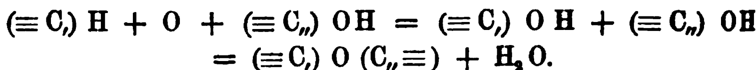


$$(= COH)\,H + O = (= COH)\,OH = (= C)\,O + H_2O.$$

Der Werth von $(= C)\,O + H_2O - (= C.OH)\,H$ ist in diesen Fällen:

Uebergang von Ameisensäure zu Kohlendioxyd	74,9 (fest).
	75,6 (flüssig).
	63,8 (gasförm.).
„ „ Alkohol zu Aldehyd	41 (flüssig).
	32,8 (gasförm.).

Hiermit vergleichbar ist ein dritter Oxydationsvorgang, der nach folgenden Gleichungen stattfindet:



$$(\equiv C_{,})\,H + O + (\equiv C_{,,})\,OH = (\equiv C_{,})\,OH + (\equiv C_{,,})\,OH$$
$$= (\equiv C_{,})\,O\,(C_{,,}\equiv) + H_2O.$$

Der Werth von $(\equiv C_{,})\,O\,(C_{,,}\equiv) + H_2O - (\equiv C_{,})\,H - (\equiv C_{,,})\,OH$ ist in diesen Fällen:

Uebergang von Methan und Ameisensäure zu ameisensaurem Methyl: 28 (flüssig), 14,8 (gasförmig).

„ „ Methan und Essigsäure zu essigsaurem Methyl: 22,8 (flüssig).

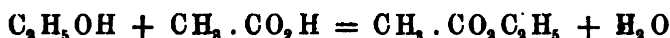
„ „ Methylalkohol und Aldehyd zu essigsaurem Methyl: 52,8 (flüssig).

„ „ Methan und Oxalsäure zu oxalsaurem Methyl: 81,8 = 2 × 40,9.

4. Bezüglich chinonartiger Oxydation fehlen thermische Angaben.

Bevor Schlüsse aus diesen Zahlen gezogen werden, sei bemerkt, dass letztere nicht vollkommen vergleichbar sind und Widersprechendes enthalten, welches sich bis jetzt nur darin nachweisen, nicht ändern lässt.

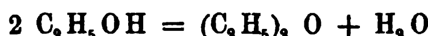
α. So wurden von Berthelot für den Vorgang (A. P. (5) IX, 328):



$$C_2H_5OH + CH_3 . CO_2H = CH_3 . CO_2C_2H_5 + H_2O$$

— 2 Calorien gefunden; in obigen Zahlen wurde deshalb: $C_4 . H_8 . O_2$ = 116 ($C_2 . H_4 . O_2$) + 74 ($C_2 . H_6 . O$) — 69 ($H_2 . O$) — 2 = 119 ermittelt, während sich aus der Verbrennungswärme, von Favre und Silbermann bestimmt, 98 ergiebt.

β. So wurden von Berthelot für den Vorgang (A. P. (5) IX, 328):



$$2\,C_2H_5OH = (C_2H_5)_2\,O + H_2O$$

— 0,3 Calorien gefunden, während aus obigen Zahlen — 26 gefunden wird. Der dazu dienliche Werth 74 für $C_2 . H_6 . O$ ist das Mittel von denjenigen Werthen, welche sich aus der Verbrennungswärme nach verschiedenen Angaben berechnen lassen (bei Annahme von $C . O_2$ = 94, $H_2 . O$ = 69):

77 (Dulong), 80 (Andrews), 64 (Favre, Silbermann);

der dazu dienliche Werth 53 für Aethyloxyd ist Favre's und Silbermann's Bestimmung der Verbrennungswärme entlehnt, während diejenige von Dulong 22 ergiebt.

γ. So wurden von Berthelot für den Vorgang:



$$C_2H_4 + H_2O = C_2H_6O$$

+ 16,9 Calorien gefunden, während das Mittel — 9 der Werthe für $C_2 . H_4$:

— 11 (Dulong), — 9 (Andrews), — 6 (Favre, Silbermann)

etwa 14 ergiebt.

Nachdem durch Vorstehendes der Zuverlässigkeitsgrad obiger Zahlen bestimmt ist, sei hier die Folgerung gemacht, dass einfacher Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Sauerstoff am Kohlenstoff im Allgemeinen von Wärmeentwicklung begleitet ist, deren Grösse im Mittel (von sechs Fällen) 57 beträgt und mit derjenigen des Moleküls zu wachsen scheint; wichtig ist die Uebereinstimmung dieses Mittelwerthes mit demjenigen Werthe (58), welcher in der Umwandlung nach Gleichung 2. für Oxydation des Aldehyds zu Essigsäureanhydrid gefunden und

nicht aus Vergleichung der Verbrennungswärmen, sondern mehr aus directen Beobachtungen hergeleitet wurde (C. r. LXXXII, 121). Es sei dieser Schluss folgendermaassen schematisch ausgedrückt: $(\equiv C).(O-) - (\equiv C).H = 25$ [1]).

Wo es sich in obigen Fällen um einfachen Ersatz von Wasserstoff durch Sauerstoff am Kohlenstoff handelt, ist in den übrigen Reactionen Bindung von Sauerstoff an Wasserstoff hinzugetreten; über die einzelnen Werthe nachher Näheres; hier sei nur allgemein angeführt, dass sämmtliche Oxydationsvorgänge von Wärmeentwicklung begleitet sind, deren Grösse im Mittel = 50 ist. Dieser Schluss lässt sich in nachstehender Weise schematisch ausdrücken:

$$(\equiv C).(O-) - (\equiv C).H + H.(O-) = 50\ ^{2)}.$$

Beide Resultate lassen sich in gewissem Sinne vergleichen; wenn die im ersten Falle bezeichnete Oxydation durch Sauerstoff stattfindet:



$$(=C).H_2 + O_2 = (=C).O + H_2O,$$

so ist die Wärmeentwicklung im Mittel 119, mithin:

$$(\equiv C).(O-) - (\equiv C).H + H.(O-) = 58.$$

Es lässt sich hiernach voraussehen, dass Umwandlung von Wasserstoff in Sauerstoff am Kohlenstoff in den verschiedensten Fällen durch die verschiedensten Mittel bewirkbar ist; die Mittelzahl 25 kommt derjenigen für Wasserstoff $H.(O-) - H.H = 34\frac{1}{2}$ fast nahe; was dieser Reaction in den speciellen Fällen jedoch ein besonderes Interesse gewährt, ist die äusserst verschiedene Leichtigkeit, womit dieselbe stattfindet, je nach Art des angegriffenen Moleküls und der Stelle an demselben, wenn deren mehrere sind. Das Hauptsächliche für unseren Zweck sei in folgenden Abschnitten zusammengestellt:

a. Die Oxydation am Kohlenstoff.

b. Die Reduction am Kohlenstoff.

c. Reduction am Kohlenstoff durch Oxydation am Kohlenstoff bewirkt, und umgekehrt.

---

[1]) Mittel aus acht Werthen.

[2]) Mittel aus neun Werthen.

a. Die einfache, schrittweise Oxydation von Kohlenwasserstoffen, beginnend mit Ueberführung eines der Wasserstoffatome in die Hydroxylgruppe, ist eine höchst schwierige Aufgabe, einestheils wegen der Schwierigkeit, unter welcher der Eintritt des ersten Sauerstoffatoms stattfindet, hauptsächlich aber in Folge der Leichtigkeit, mit welcher das Weiterschreiten der Oxydation vor sich geht. In dieser Beziehung seien nachstehend einige Beispiele angeführt:

1. Methan widersteht den kräftigsten Oxydationsmitteln, wahrscheinlich auch dem Ozon (J. B. 1873, p. 319), während Verbrennung oder im Allgemeinen Umwandlung bei hoher Temperatur es völlig in Kohlendioxyd überführt; nur Sauerstoff unter Mitwirkung von Platinschwamm konnte es bei etwas gesteigerter Wärme in Methylalkohol umwandeln (Theil I, p. 36).

2. Amylwasserstoff verwandelt sich in etwa 35 Tagen durch Chromsäure, chromsaures Kali und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Baldriansäure (J. B. 1874, p. 303).

3. Vom Hexan verwandeln sich unter Einwirkung der kräftigsten Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat und Schwefelsäure) in der Wärme erst nach mehreren Monaten einige Decigramme in Capronsäure (J. B. 1867, p. 335).

4. Paraffin giebt in 3 bis 4 Tagen bei Behandlung mit chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Braunstein Cerotinsäure.

Es scheint demnach, wiewohl die Angaben nur qualitativer Art sind, dass bei den vergleichbaren Kohlenwasserstoffen die Fähigkeit zur Oxydation mit der Molekulargrösse steigt, entsprechend der Zunahme der begleitenden Wärmeentwicklungen (S. 59).

Leichter findet die Oxydation der vom Benzol hergeleiteten Kohlenwasserstoffe statt, und, wie bei den oben angeführten Körpern der Hauptangriff am wasserstoffreicheren Theile der Verbindung stattzufinden scheint, nimmt hier die Seitenkette den Sauerstoff auf; Chromsäure und Salpetersäure bewirken dasselbe in der Wärme in kurzer Zeit:

5. Methylbenzol giebt, mit Sauerstoff über erhitztes Platin geleitet, Benzaldehyd, sonst Benzoësäure (J. B. 1873, p. 300).

Diphenylmethan giebt Diphenylketon (J. B. 1871, p. 438) u. s. w.

Diese Erleichterung der Oxydation ist jedoch wahrscheinlich nicht nur dem Mehrgehalte an Wasserstoff, sondern auch dem Anhängen von Benzolkernen zuzuschreiben:

6. $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$ giebt zwar $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CH_3$ und $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CO_2H$ (J. B. 1871, p. 438);

7. $C_6H_5 . C_2H_4 . C_6H_4 . CH_3$ jedoch hauptsächlich $C_6H_5 . C_2H_2O . C_6H_4 . CH_3$ (J. B. 1873, p. 380);

8. $CH_2 (C_6H_4 . CH_3)_2$ hauptsächlich $CO (C_6H_4 . CH_3)_2$ (J. B. 1874, p. 426).

Leichter lässt sich die Oxydation gechlorter oder im Allgemeinen halogenisirter Kohlenwasserstoffe bewirken, und dass die Erleichterung vom anwesenden Halogen herrührt, wird obendrein dadurch bestätigt, dass an demjenigen Kohlenstoff, wo dasselbe sich vorfindet, die Oxydation angreift:

1. Aethyl- und Amyljodid lassen sich (und letzteres leichter als Amylwasserstoff) durch chromsaures Kali und Schwefelsäure in verdünnter Lösung unter 100° zu Essigsäure und Baldriansäure oxydiren (J. B. 1866, p. 280).

2. Brompropyl giebt mit Salpetersäure in der Wärme Propionsäure (J. B. 1868, p. 436).

3. Chlorbenzyl giebt, weit leichter als Toluol, und zwar mit Wasser und Bleinitrat Benzaldehyd (J. B. 1866, p. 596) u. s. w., während beim einfach gechlorten Dimethylbenzol ($C_6H_4 . CH_3 . CH_2Cl$, 1 . 3 und 1 . 2) durch genanntes Oxydationsmittel nur die Gruppe CH_2Cl in $C{O \atop H}$ verwandelt wird (J. B. 1876, p. 483; 1877, p. 620).

Da in allen diesen Fällen die Umstände verwirklicht sind, unter denen die Umwandlung von Halogenen in Hydroxylgruppen stattfindet, so ist es wahrscheinlich, dass eine derartige Reaction der eigentlichen Oxydation vorangegangen ist; jedoch scheint es auch, dass Anwesenheit von Halogenen, ohne Zwischenumwandlung in angedeuteter Richtung, die Oxydation des an demselben Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffs fordern

kann, wie beim Chloroform, das unter dem Einfluss des Lichts einer Oxydation durch Sauerstoff ohne Mitwirkung des Wassers fähig zu sein scheint, und durch Chromsäure und Schwefelsäure leichter angreifbar ist, als Methan (Theil I, p. 159).

Auch die Anwesenheit von Sauerstoff erleichtert weitere Oxydation; die Vergleichung der Leichtigkeit, womit die Oxydation an verschiedenen Körpern vor sich geht, ergiebt dies, und die Angabe der Stelle, an welcher dieselbe in einem complicirteren Körper stattfindet, bestätigt es.

Zuerst sei diesbezüglich die Oxydation verschiedener Körper in thermischer Hinsicht verglichen, und deshalb in einigen Fällen die Wärmebildung angegeben, von welcher der Verbrauch von 16 Gramm Sauerstoff in vergleichbaren Fällen begleitet ist:

a. 1. $CH_4 + O = CH_4O$ 40 (33,6 gasförmig).
2. $CH_4O + O_2 = CH_2O_2 + H_2O$ 100 (91 „).
also für O 50 (45,5).
3. $CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O$ 70 (63,8 gasförmig).
b. 1. $CH_3.CH_2OH + O = CH_3.COH + H_2O$ 41 (32,8 „).
2. $CH_3.COH + O = CH_3.CO_2H$ 70 (69,9 „).

Hieraus ergiebt sich, dass die Wärmeentwicklung bei Aufnahme der angeführten Sauerstoffmenge für Methan kleiner ist, als für Methylalkohol; für letzteren aber kleiner (bei Umwandlung in Ameisensäure) als für Ameisensäure (Theil I, p. 168), während dieselbe beim Aethylalkohol kleiner ist, als beim Aldehyd; dass also in diesen Fällen die Sauerstoffaufnahme durch das Oxydationsproduct mehr Wärme entwickelt, als diejenige durch den ursprünglichen Körper.

Demgemäss lässt sich weitere Oxydation durch weniger kräftige Oxydationsmittel bewirken, als vorhergehende Oxydation, oder vielmehr sind die Producte theilweiser Oxydation kräftiger reducirend, als die Anfangskörper. Methan lässt sich in dieser Hinsicht thermisch mit Kupfer (Cu . O = 37), Methylalkohol mit Blei (Pb . O = 50), Ameisensäure mit Eisen (Fe . O . H_2O = 68) vergleichen.

Betrachtet man jedoch eingehender diejenigen Verbindungen oder Gemenge, welche auch Kohlenwasserstoffen ihren Sauerstoff abzugeben vermögen, mit denjenigen, welche dasselbe nur mit Alkoholen und mit Aldehyden und Ameisensäure zu thun im Stande sind, so ergiebt sich, dass nicht nur erstere mit grösserer Wärmebildung Sauerstoff abgeben, als letztere:

Kohlenwasserstoffoxydation:

O_3 steht O ab	unter	einer	Wärmebildung	von	+ 30	Cal.
$((MnO_4K)_2 + SO_4H_2)$ Aq.	„	„	„	„	+ 20	„
$((CrO_3)_2 + (SO_4H_2)_3)$Aq.	„	„	„	„	+ 10	„
NO_3H . Aq.	„	„	„	„	+ 10	„

Aldehydoxydation:

Ag_2O steht O ab	„	„	„	„	— 6	„
HgO „ „	„	„	„	„	— 31	„
CuO „ „	„	„	„	„	— 37	„

sondern dass der Unterschied (etwa 40) grösser ist, als sich aus obigen Zahlen erwarten liess (etwa 30). Wenn dazu noch beachtet wird, dass letztere Oxydationsvorgänge in weit kürzerer Zeit vor sich gehen, als erstere, dann wird der Zahlenunterschied Ausdruck eines zweiten Einflusses des Sauerstoffs auf die Oxydation. Derselbe erhöht nicht nur die Wärmebildung, von welcher die Aufnahme einer bestimmten Sauerstoffmenge begleitet wird, sondern steigert auch, wenn letztere verschiedenen Verbindungen entzogen wird, so gewählt, dass die Wärmeentwicklung des totalen Oxydationsvorganges eine gleiche ist, die Geschwindigkeit der Reaction.

Eine Folge dieser zweiten Wirkung des aufgenommenen Sauerstoffs ist der völlig entgegengesetzte Vorgang bei schrittweiser Oxydation einerseits und schrittweiser Chlorirung andererseits. Beide Vorgänge lassen sich, wenn nur zwei Producte gebildet werden, z. B. aus H_2CO die Producte H_2CO_2 und CO_2, aus H_2CCl_2 die Producte $HCCl_3$ und CCl_4 durch Gleichungen ausdrücken, welche bei Bekanntsein einiger Constanten das Verhältniss der Producte in jedem Augenblicke bestimmen (S. 13). In beiden Fällen ist der Schluss der Reaction gänzliche Umwandlung in das Endproduct, resp. CO_2

und CCl_4; in den entsprechenden Zwischenstadien wird sich jedoch bei der Oxydation verhältnissmässig mehr vom Endproduct, bei der Chlorirung aber mehr vom Zwischenproduct gebildet haben, weil im ersten Falle $c_2 > c_1$, im zweiten $c_2 < c_1$ ist, oder in Worten wiedergegeben: weil eingetretener Sauerstoff die Oxydation erleichtert, eingetretenes Chlor das Chloriren erschwert[1]). Demnach stellt sich der letztere Vorgang eine neue Aufgabe: die Erhaltung eines Zwischenproducts. Es sei dazu bemerkt, dass die verwendeten Mittel auf die sofortige Entfernung des Zwischenproducts hinauslaufen, entweder durch Benutzung der Aggregationszustände, wie Entfernen in Dampfform aus Flüssigkeiten (Oxydation von Alkohol zu Aldehyd u. s. w.), oder mechanisches Vorübertreiben des Oxydationsgemisches (Sauerstoff und der zu oxydirende Körper) an einer Stelle, an welcher die Einwirkung durch Anwesenheit eines Zwischenkörpers ermöglicht wird (Oxydation des Methans zu Methylalkohol, des Methylalkohols zu Formaldehyd, des Toluols zu Benzaldehyd durch erhitztes Platin u. s. w.).

Ganz entsprechend der grösseren Leichtigkeit, mit welcher die fernere Oxydation bei Verbindungen vor sich geht, welche schon Sauerstoff aufgenommen haben, findet die **Oxydation in complicirteren Molekülen** da statt, wo schon Sauerstoff eintrat. Die Alkohole nehmen, wenn der Kohlenstoff, welcher die Hydroxylgruppe trägt, noch Wasserstoff gebunden hat, den Sauerstoff bei weiterer Oxydation an diesem Kohlenstoff auf, die Aldehyde thun dasselbe; enthält das Molekül Alkohol- und

---

[1]) Ist p die Chlor- oder Sauerstoffmenge (in Molekülen oder halben Molekülen), q die Menge CH_2Cl_2 oder CH_2O, x diejenige von $CHCl_3$ oder CH_2O_2, y die von CCl_4 oder CO_2 (in Molekülen), so ist die Beziehung zwischen x und y:

$$\{c_1(q - x - y) - c_2 x\}\, d.y = c_2 x\, d.x \text{ oder } \frac{d.x}{d.y} = \frac{c_1}{c_2} \times \frac{q - x - y}{x} - 1.$$

Steigt $\frac{c_2}{c_1}$ (beim Uebergange von Chlorirung zu Oxydation), so muss **in den entsprechenden Zwischenstadien**, d. i. für den Fall, dass $x + y$ beiderseits gleich ist, $x\left(1 + \frac{d.x}{d.y}\right)$ sich vermindern, was nur stattfindet, wenn x in Beziehung zu y kleiner wird, wenn also, bei gleicher Gesammtzahl, von CH_2O_2 mit CO_2 verglichen, weniger gebildet ist, als von $CHCl_3$ mit CCl_4 verglichen.

Aldehydgruppen beschriebener Natur neben einander (CH_2OH, $CHOH$ und $C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup O}{H}$), so schreitet die Oxydation in letzterer Gruppe weiter:

Aldol ($CH_3 . CHOH . CH_2 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$) giebt Oxybuttersäure ($CH_3 . CHOH . CH_2 . CO_2H$);

Dialdan ($C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H} . CH_2 . CHOH . CH = CH . CH_2 . CHOH . CH_3$) giebt Dialdansäure ($C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OH} . CH_2 . CHOH . CH = CH . CH_2 . CHOH . CH_3$);

Glucose ($CH_2OH . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$) giebt Gluconsäure ($CH_2OH . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OH}$) u. s. w.

Enthält das Molekül zwei primäre Alkoholgruppen (CH_2OH), so ist das zweite Oxydationsproduct nicht das Doppelaldehyd, sondern die Säure, entstanden durch Umwandlung einer der Gruppen CH_2OH in CO_2H:

Glycol ($CH_2OH . CH_2OH$) giebt Glycolsäure ($CH_2OH . CO_2H$);

Glycerin ($CH_2OH . CHOH . CH_2OH$) giebt Glycerinsäure ($CH_2 . OH . CHOH . CO_2H$);

Erythrit ($CH_2OH . CHOH . CHOH . CH_2OH$) giebt Erythritsäure ($CH_2OH . CHOH . CHOH . CO_2H$);

Mannit ($CH_2OH . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . CH_2OH$) giebt Mannitsäure ($CH_2OH . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . CO_2H$) u. s. w.

Nachdem in vorstehender Weise die oxydationsfördernde Wirkung des schon vorhandenen Sauerstoffs in zwei Richtungen verfolgt ist, lässt sich Näheres anführen über die Oxydation von Chlorverbindungen.

Auf S. 62 wurde der Schluss gezogen, dass der erleichternde Einfluss des Chlors bezüglich der Oxydation, wenigstens theilweise, auf vorhergehende Umwandlung des genannten Elementes zurückführbar ist; eine bedeutende Stütze gewinnt diese

Ansicht durch die Thatsache, dass Chlorverbindungen, welche schon Hydroxylgruppen enthalten, bei Oxydation in der Nähe der letzteren angegriffen werden:

Chloräthylalkohol ($CH_2Cl . CH_2OH$) giebt Chloressigsäure ($CH_2Cl . CO_2H$) (J. B. 1871, 392);

Dichlorpropylalkohol ($CH_2Cl . CHCl . CH_2OH$) giebt Dichlorpropionsäure ($CH_2Cl . CHCl . CO_2H$) (J. B. 1874, 339);

Dibrompropylalkohol ($CH_2Br . CHBr . CH_2OH$) giebt Dibrompropionsäure ($CH_2Br . CHBr . CO_2H$) (J. B. 1872, 550);

Dichlorisopropylalkohol ($CH_2Cl . CHOH . CH_2Cl$) giebt Dichloraceton ($CH_2Cl . CO . CH_2Cl$) (J. B. 1871, 403);

Chlorbromisopropylalkohol ($CH_2Cl . CHOH . CH_2Br$) giebt Chlorbromaceton ($CH_2Cl . CO . CH_2Br$) (J. B. 1873, 479) u. s. w.

Auf gleiche Weise verhalten sich selbstverständlich auch die halogenisirten Aldehyde: Chlor- und Dichloraldehyd, Butyl- und Hexylchloral u. s. w.

Obige Ansicht gewinnt hierdurch in so weit eine Stütze, dass, wenn im umgekehrten Falle derartige Verbindungen in der Nähe des Chlors oxydirt wurden, eine vorhergehende Umwandlung des letzteren Elementes in die Hydroxylgruppe zur Erklärung unzulässig erschien.

Schliesslich sei bemerkt, dass Moleküle, in welchen gleich oxydirte Kohlenstoffatome vorhanden sind, ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe da angegriffen werden, wo die grösste Wasserstoffmenge vorräthig ist, was sich darin ausdrückt, dass im Allgemeinen die Gruppe CH_2OH der Gruppe $CH . OH$ vorangeht (siehe S. 66: Glycerin, Erythrit, Mannit).

Bei Betrachtung der Hauptreactionsproducte erscheint also die einfache Oxydation als ein Vorgang, dessen Regelmässigkeit stärker hervortritt, als diejenige bei der Chlorirung, und sich noch erhöht durch die Wahrnehmung, dass dieselbe erleichternde Wirkung, welche der Sauerstoff auf seine directe Umgebung (d. i.: den Kohlenstoff, an den er gebunden ist) ausübt, auch noch in grösserer Entfernung fühlbar ist, jedoch in geringerem Grade:

1. Thermisch findet dieses Verhältniss wahrscheinlich seinen

Ausdruck im Steigen der einfachen Oxydationswärme bei Uebergang von Aethyläther zu essigsaurem Aethyl, und von essigsaurem Aethyl zu Essigsäureanhydrid von 45,2 zu 51,8; jedoch sei hier auf dasjenige verwiesen, was bezüglich der Zuverlässigkeit dieser Zahlen angeführt ist (S. 59).

2. Beim Vergleich mehrerer Verbindungen findet dasselbe seinen Ausdruck in Erleichterung der Oxydation auch durch den Sauerstoff, welcher sich nicht in der unmittelbaren Nähe befindet:

Essigsäure lässt sich allmählich bei hoher Temperatur durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu Glycolsäure (Cazeneuve C. r. LXXXIX. 525) oxydiren, ebenso durch Quecksilberoxyd, während Aethan dieser Einwirkung unbedingt widersteht;

Der Ketonalkohol ($C_6H_5 . CO . CH_2OH$) reducirt Kupferoxyd und Silberoxyd in alkalischer Lösung zu Kupferoxydul und Silber unter Bildung der Ketonsäure ($C_6H_5 . CO . CO_2H$); während der Alkohol $C_6H_5 . CH_2 . CH_2OH$ dazu höchst wahrscheinlich unfähig ist (J. B. 1877, 539);

Die Oxydation des Naphtalinderivats $C_{10}H_4(OH)_2(O_2)$ geht äusserst leicht vor sich (durch Schwefelsäure beim Erhitzen), unbedingt weit leichter, als die des Naphtachinons ($C_{10}H_4(O_2)$) (J. B. 1871, 542);

Die Oxydation des Alizarins erfolgt leichter, als die des Anthrachinons (durch Arsensäure oder Braunstein und Schwefelsäure) (J. B. 1874, 485) u. s. w.

3. In der Stelle, wo Sauerstoffeintritt stattfindet, erhält dasselbe seinen Ausdruck dadurch, dass, wo am oxydirten Kohlenstoff keine Gelegenheit zur weiteren Oxydation durch Wasserstoffanwesenheit geboten wird, dennoch neuer Sauerstoff in der Nähe eintritt:

Bei der Oxydation von Alizarin und Chinizarin tritt der neue Sauerstoff in denjenigen der Benzolkerne, bei welchem sich schon Sauerstoff vorfindet (J. B. 1875, 500) u. s. w.

Wird jedoch nicht nur die Art der Hauptoxydationsproducte, sondern auch deren Menge und diejenige der Nebenproducte in's Auge gefasst, so stellt sich die Oxydation der

Chlorirung dem Wesen nach zur Seite; es findet wesentlich ein gleichzeitiger Angriff des Moleküls an verschiedenen Stellen statt, jedoch mit ungleicher Geschwindigkeit, und, was hier die Sache im Ganzen nur vereinfacht, ist die Thatsache, dass die Anwesenheit von Sauerstoff in dieser Hinsicht eine grössere Ungleichheit bewirkt bei der Oxydation, als diejenige des Chlors bei der Chlorirung. Es sei dies an einem speciellen Falle geprüft, und zwar an der Oxydation des Aethylalkohols:

Entsprechend obigen Regelmässigkeiten wären hierbei folgende Oxydationsproducte zu erwarten:

a. Aldehyd $H_3C \cdot C{}^{O}_{H}$;

b. Essigsäure $H_3C \cdot C{}^{O}_{OH}$;

c. Glycolsäure $H_2COH \cdot C{}^{O}_{OH}$;

d. Glyoxalsäure $C{}^{O}_{H} \cdot C{}^{O}_{OH}$;

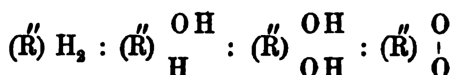
e. Oxalsäure $C{}^{O}_{OH} \cdot C{}^{O}_{OH}$.

Ein erstes Stadium, das mit gänzlicher Oxydation zu Essigsäure beendigt wäre, würde sich durch gleichzeitige Anwesenheit von Aethylalkohol, Aldehyd und Essigsäure charakterisiren, von welchen das zweite Product immer untergeordnet wäre, das erstere anfangs und das letztere schliesslich die Oberhand hätte. Ein zweites Stadium würde hierauf folgen, charakterisirt durch gleichzeitige Anwesenheit von Essigsäure, Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure, von welchen (weitere Oxydation von Oxalsäure ausser Betrachtung gelassen) das zweite und dritte Product immer untergeordnet wäre, das erstere anfangs und das letztere schliesslich die Oberhand hätte.

Thatsächlich stellt sich heraus, dass bei Gebrauch von Salpetersäure auch ein Zwischenproduct Glyoxal $\left(C{}^{O}_{H} \cdot C{}^{O}_{H}\right)$ gebildet, und dass dasselbe sogar bei Oxydation von Aldehyd unter gleichen Umständen erhalten wird (J. B. 1875, p. 477).

Doch eingeräumt, dass die Anwendung von Salpetersäure einen durch Esterbildung u. s. w. verwickelten Oxydationsvorgang bewirken muss, darf aus diesen Thatsachen mit Sicherheit geschlossen werden, dass ein Angriff der Moleküle an verschiedenen Stellen gleichzeitig vor sich geht, und neben Glyoxalbildung auch diejenige von Glycol ($CH_2OH . CH_2OH$) und von Aldehydalkohol $\left(CH_2OH . C{}^{O}_{H}\right)$ erfolgt.

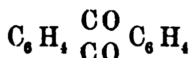
Die Chinonoxydation ist in obigen Betrachtungen ausgelassen, weil dieselbe einen speciellen Vorgang bildet, in so weit, dass anfangs zwar Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff und Wasserstoff, nachher jedoch wahrscheinlich an Sauerstoff selbst bewirkt wird, was folgende Formeln darthun:



$$(\overset{''}{R})H_2 : (\overset{''}{R})\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} : (\overset{''}{R})\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} : (\overset{''}{R})\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

Insofern der Zweck dieser Arbeit das Studium der Kohlenstoffbindung ist, tritt die Wichtigkeit dieses letzten Vorgangs in den Hintergrund; da derselbe jedoch oft die beiden ersteren Vorgänge begleitet, so sei hier von der Chinonoxydation kurz dasjenige berührt, wodurch sich dieselbe den früheren Oxydationsvorgängen anschliesst:

Die Grösse des Moleküls scheint auch hier der Oxydation günstig zu sein, wenigstens steigt die Leichtigkeit, womit letztere stattfindet, in der Reihenfolge: Benzol, Naphtalin, Phenanthren und Anthracen; jedoch beruht der Unterschied in dem Verhalten dieser Verbindungen nicht allein auf ihrer Molekulargrösse, und dass hier auch die Constitution eine grosse Rolle zu spielen vermag, erhellt aus Vergleich der Methylderivate obiger Kohlenwasserstoffe: Methylbenzole werden in der Seitenkette angegriffen; Methyl- und Dimethylanthracen jedoch in Methyl- und Dimethylanthrachinon übergeführt (J. B. 1875, 501; 1877, 386); bei Annahme der Anthrachinonformel:



$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4$$

drängt sich sogar die Uebereinstimmung des letzterwähnten Verhaltens auf mit der früher (S. 68) bemerkten erleichternden Wirkung von anhängenden Benzolkernen, wo es sich um die Oxydation am Kohlenstoff handelt.

Auch die weitere Oxydation scheint die vorhergehende an Leichtigkeit des Vorgangs zu übertreffen. Nicht nur drückt sich solches aus in der Schwierigkeit, bei Chinonoxydation Zwischenproducte zu erhalten, sondern auch in der grösseren Fähigkeit dieser Producte, an und für sich, weiter Sauerstoff aufzunehmen. Salzsäure und chlorsaures Kali führen bei Benzol nur Chlorsubstitution herbei, bei Phenol jedoch Bildung von Tetrachlorchinon; Bromjod und Wasser bewirken bei Benzol nur Bromsubstitution, bei Phenol jedoch Bildung von Tetrabromchinon. Dadurch ändert sich sogar die Angriffsstelle des Moleküls: mit erstgenannter Mischung giebt Toluol Benzoësäure und Chlorsubstitutionsproducte, während Kresol gechlortes Toluchinon giebt; wo Cymol in der Seitenkette oxydirt wird, findet bei Thymol Bildung von Thymochinon statt. Noch leichter bewirkbar ist im Allgemeinen der dritte Oxydationsvorgang von Hydrochinonen zu Chinonen; hier ist derselbe jedoch von untergeordnetem Interesse.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Chinonbildung ein Beispiel darbietet von Reactionserleichterung und Beschleunigung eigenthümlicher Art, und darin bestehend, dass die Erschütterung, welche das Molekül in Folge einer Umwandlung in demselben erfährt, zur gleichzeitigen Sauerstoffeinführung benutzt wird; diese Umwandlung ist Chlorsubstitution, und die chinonbildende Fähigkeit chlorirender Körper auf obiges Princip zurückführbar. Chlorjod oder Bromjod und Wasser, unterchlorige Säure, chlorsaures Kali und Salzsäure, Chromoxychlorid sind davon Beispiele; sie bewirken gleichzeitige Chlorirung und Chinonbildung, während letztere allein bei denselben Körpern schwierig vor sich geht. Dass diese Beispiele nicht allein dastehen, bedarf kaum der Bemerkung; hier liegen sie sogar auf der Hand: Hexan z. B., das sich so schwierig

oxydiren lässt (S. 61) giebt mit Chromoxychlorid ein gechlortes Keton (J. B. 1877, p. 326).

b. Die Reduction am Kohlenstoff.

Die Vergleichung der thermischen Angaben bezüglich der Umwandlung von Kohlenstoff-Wasserstoffbindung in Kohlenstoff-Sauerstoffbindung lässt sich auf den umgekehrten Vorgang beziehen, falls nur das Zeichen der Wärmebildung umgekehrt wird; die Reduction am Kohlenstoff ist also im Allgemeinen von Wärmeabsorption begleitet, und deshalb schwieriger zu bewirken, als Oxydation; das Mittel von den siebenzehn S. 60 angeführten Fällen giebt:

$$(\equiv C) . H - (\equiv C) . (O -) = - 21.$$

Damit ist die Möglichkeit dargethan, diese Reduction durch Wasserstoff selbst zu bewirken; da der letztere sich mit dem verdrängten Sauerstoff verbinden kann unter einer Wärmeentwicklung, welche für die der obigen Gleichung entsprechende Sauerstoffmenge $\frac{1}{2} \times 69 = 34\frac{1}{2}$ ist, wodurch:

$$(\equiv C) . (O -) + H_2 = (\equiv C) . H + H . (O -) \text{ im Mittel } + 13\tfrac{1}{2}$$

wird.

Leichter findet diese Reduction jedoch statt durch eine Verbindung oder ein Gemenge, welche oder welches Wasserstoff unter Wärmeentwicklung zu bilden im Stande ist; in dieser Beziehung, sowie über die Mittel, welche diese Reactionen beschleunigen, sei auf das Chlor (S. 6 und folgende) verwiesen.

Hier sei Nachdruck gelegt nicht auf die verschiedenen Mittel, sondern auf den verschiedenen Grad der Leichtigkeit, womit ein und dasselbe Reductionsmittel verschiedene Verbindungen oder verschiedene Stellen einer Verbindung angreift:

Von den Verbindungen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, lässt sich, gestützt auf die thermischen Angaben, erwarten, dass im Allgemeinen die höchsten Oxydationsproducte der Reduction am besten widerstehen. Während bei der Oxydation sich die Thatsachen dieser thermischen Voraussagung ganz anschlossen, ist bei der

Reduction, falls dazu Wasserstoff oder Verbindungen, resp. Gemenge, welche durch Wasserstoffabgabe reducirend wirken, verwendet werden, die Sachlage eine etwas andere.

Wie erwartet, ist das Kohlendioxyd eine der am schwierigsten reducirbaren Verbindungen und steht in dieser Beziehung hinter der Ameisensäure zurück, während Formaldehyd ziemlich leicht in Methylalkohol umzuwandeln ist (Theil I, 161, 128, 110); der Erwartung gemäss sind im Allgemeinen Aldehyde und Ketone leichter in Alkohole durch Wasserstoff zurückführbar, als die entsprechenden und bestvergleichbaren Säuren; ferner ist, wie gleichfalls erwartet werden muss, bei der Reduction der letzteren das Zwischenproduct (das Aldehyd) schwierig zu erhalten, da dasselbe leichter, als die Säure selbst, von dem nämlichen Reductionsmittel angegriffen wird, und dadurch hauptsächlich Alkoholbildung stattfindet (z. B. Reduction von Pyroschleimsäure zu Furfuralkohol, von Benzoësäure zu Benzylalkohol, J. B. 1867, 586; 1877, 346, u. s. w.). Dasselbe Verhalten zeigt sich, wenn die Verbindung an mehreren Stellen angreifbar ist:

$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CO_2H$ giebt bei der Reduction (immer durch Wasserstoff in stat. nasc., hier Zink und Salzsäure)

$C_6H_5 . CHOH . C_6H_4 . CO_2H$, und nicht $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$ (J. B. 1871, p. 611);

$CO_2H . CO_2H$ giebt unter denselben Umständen $CH_2OH . CO_2H$, und nicht das Doppelaldehyd $C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H} . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$, welches als zweites Reductionsproduct zu erwarten wäre, wenn die sauerstoffreichste Gruppe am leichtesten den Sauerstoff abgäbe (J. B. 1868, p. 533; 1877, p. 657).

Die vorhin angedeutete, etwas andere Sachlage bei der Reduction zeigt sich jedoch in dem Falle, wenn es sich um Entführung des letzten Sauerstoffs einer Hydroxylgruppe handelt, welche Kohlenstoff anhängt, der nicht an Sauerstoff gebunden ist; hier (bei den Alkoholen also), wo man eben ein leichtes Vorsichgehen der Reduction erwarten müsste, ist

dieselbe durch Wasserstoff oder wasserstoffabgebende Mittel fast nicht bewirkbar:

Die oben erwähnte Reduction der Säuren, Aldehyde und Ketone bleibt bei der Alkoholbildung stehen (nur bei der Oxalsäure schreitet dieselbe weiter, nämlich zu Essigsäure, J. B. 1868, p. 533); die Alkohole sind der Reduction durch die in Rede stehenden Mittel unfähig (nur bei der Glycolsäure findet durch Zink und Säuren Bildung von Essigsäure statt, J. B. 1868, p. 534); kommen in der Verbindung mehrere angreifbare Stellen vor, so werden, falls sich darunter auch Kohlenstoffatome befinden, die nur einfach an Sauerstoff (Hydroxyl) gebunden sind, diese geschont:

Aldol $\left(CH_3 . CHOH . CH_2 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\right)$ giebt einen Glycol (CH_3 . $CHOH . CH_2 . CH_2OH$, J. B. 1873, 473);

Salicylsäure $\left(C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{OH}\right)$ giebt einen Alkohol $\left(C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2OH}{OH}\right)$ (J. B. 1877, p. 537);

$C_6H_4(CO . C_6H_4 . OH)_2$ giebt $C_6H_4\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{CO . C_6H_4 . OH}{CHOH . C_6H_4 . OH}\right)$ (J. B. 1876, 432);

$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . OH$ giebt $C_6H_5 . CHOH . C_6H_4 . OH$ (J. B. 1877, 583).

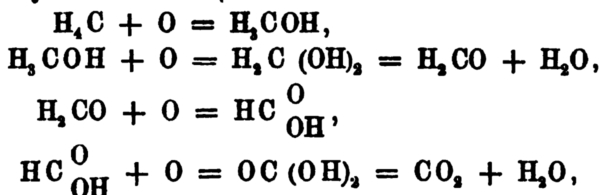
Nur die Glycolsäure macht auch hier eine Ausnahme, da sie bei der Reduction Essigsäure giebt[1]) (J. B. 1868, 534).

Dieses Verhalten der Alkohole bezüglich der Reduction findet theilweise schon seine Erklärung in dem S. 64 berührten zweiten Einflusse des Sauerstoffs, welcher ein die Reaction beschleunigender war; seine Abwesenheit und sein Ersatz durch Wasserstoff kann bei den Alkoholen eine hemmende Wirkung auf die Reduction ausüben. In zweiter Linie sei jedoch beachtet, dass wo die verschiedenen Oxydationen als gleichartige

---

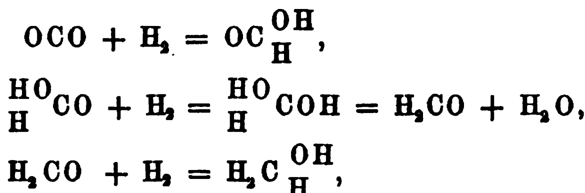
[1]) Das ausnahmsweise Verhalten der Glycolsäure bei der Reduction, sowie des Aldehyds bei der Oxydation (S. 69) und des Chloräthyls bei der Chlorirung schliessen sich einander an, und finden möglicherweise Erklärung in dem S. 14 Angeführten.

Vorgänge betrachtet werden können, und zwar als Einführungen von Hydroxyl statt Wasserstoff:



$$H_4C + O = H_3COH,$$
$$H_3COH + O = H_2C\,(OH)_2 = H_2CO + H_2O,$$
$$H_2CO + O = HC{O \atop OH},$$
$$HC{O \atop OH} + O = OC\,(OH)_2 = CO_2 + H_2O,$$

die Reductionsvorgänge nur bis an die Alkoholbildung vergleichbar sind (als Additionen von Wasserstoff an die Gruppe $C = O$):



$$OCO + H_2 = OC{OH \atop H},$$
$${HO \atop H}CO + H_2 = {HO \atop H}COH = H_2CO + H_2O,$$
$$H_2CO + H_2 = H_2C{OH \atop H},$$

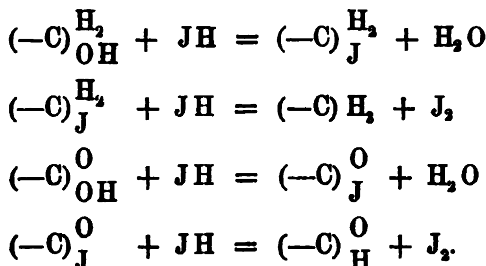
dass jedoch die letztere Umwandlung:



$$H_3COH + H_2 = H_4C + H_2O$$

ein anderer Vorgang ist. Während die Wärmetönung zwar gewissermaassen als Ausdruck der Möglichkeit einer Reaction zu betrachten ist, wird ein Vergleich der Leichtigkeit (Geschwindigkeit) nur da einigermaassen berechtigt sein, wo es sich um Vorgänge gleicher Art handelt.

Ganz dem entsprechend hört das unregelmässige Verhalten der Alkohole auf, wenn Reductionsmittel benutzt werden, welche dieselben in ähnlicher Weise wie die Säuren angreifen, namentlich Jodwasserstoff, welcher beide folgendermaassen zersetzt:



$$(-C){H_2 \atop OH} + JH = (-C){H_2 \atop J} + H_2O$$
$$(-C){H_2 \atop J} + JH = (-C)H_3 + J_2$$
$$(-C){O \atop OH} + JH = (-C){O \atop J} + H_2O$$
$$(-C){O \atop J} + JH = (-C){O \atop H} + J_2.$$

Dann stehen wahrscheinlich in der Fähigkeit zur Reduction die Säuren den Alkoholen nach:

Essigsäure wird dann zu Aethan, nicht nur zu Aethylalkohol;

Benzoësäure zu Toluol, nicht nur zu Benzylalkohol;

Buttersäure zu Butan, nicht nur zu Butylalkohol reducirt (J. B. 1867, 345, 346; 1868, 532).

Sogar wenn in demselben Moleküle vereinzelte Alkoholhydroxylgruppen und Carboxylgruppen vorkommen, werden durch Jodwasserstoff erstere leichter angegriffen:

$CH_3 . CHOH . CO_2H$ giebt $CH_3 . CH_2 . CO_2H$ (J. B. 1872, 316);

$C_6H_5 . CH_2 . CHOH . CO_2H$ giebt $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ (J. B. 1867, 422);

$C_6H_5 . CHOH . C_6H_4 . CO_2H$ giebt $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CO_2H$ (J. B. 1871, 611);

$(C_6H_5)_2 COH . CO_2H$ giebt $(C_6H_5)_2CH . CO_2H$ (J. B. 1870, 708);

$(C_6H_4)_2 COH . CO_2H$ giebt $(C_6H_4)_2CH . CO_2H$ (J. B. 1877, 805).

Dem entsprechend führt die Reduction der Bernsteinsäure durch Jodwasserstoff nicht zum Aldehyd der Oxybuttersäure, sondern zu Buttersäure selbst (J. B. 1868, 532).

Es sei bemerkt, dass auch bei Anwendung dieses Reductionsmittels die Gruppe C=O der Carboxylgruppe vorangeht, wie beim Gebrauch von Wasserstoff und wasserstoffentwickelnden Verbindungen oder Gemengen:

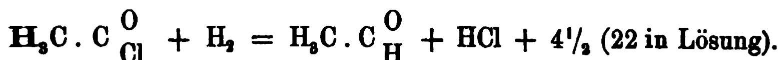
$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CO_2H$ giebt $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CO_2H$ (J. B. 1875);

$C_6H_4 \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$ (1 . 2) giebt $C_6H_4 . \begin{matrix} CH_2 . CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$ (J. B. 1876, p. 661);

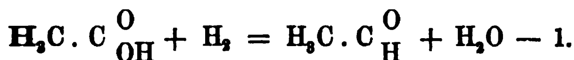
$C_6H_4 \begin{matrix} CO . CH_2 . CH_2 . CO \\ CO_2H \qquad\qquad CO_2H \end{matrix} C_6H_4$ (1 . 2) giebt $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$ $. CH_2 . \begin{matrix} CH_2 \\ CO_2H \end{matrix} C_6H_4$ (J. B. 1876, p. 663).

Enthält die reducirte Verbindung nicht nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, sondern auch Halogene, so kommt die Fähigkeit letzterer, durch die angewandten Reductionsmittel in Wasserstoff umgewandelt zu werden, mit in's Spiel.

In den möglichst entsprechenden Fällen, in thermischer Hinsicht verglichen, ergiebt sich:



$$H_3C\,.\,C{}^{O}_{Cl} + H_2 = H_3C\,.\,C{}^{O}_{H} + HCl + 4^1/_2 \text{ (22 in Lösung).}$$



$$H_3C\,.\,C{}^{O}_{OH} + H_2 = H_3C\,.\,C{}^{O}_{H} + H_2O - 1.$$

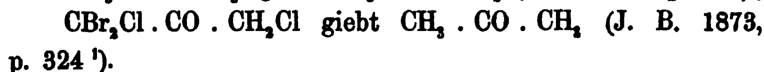
Schwierig ist es, hieraus im Allgemeinen einen Schluss zu ziehen, da die Reduction an weniger oxydirten Kohlenstoffatomen leichter vor sich geht, als im hier angeführten Falle, (so dass die Mittelzahl statt — 1, etwa + $13^1/_2$ ist, S. 72); es bleibt nur der Thatsachenvergleich übrig, und davon nur dasjenige, was sich bezieht auf die Reduction complicirterer Moleküle, welche zugleich Sauerstoff und Chlor an Kohlenstoff gebunden enthalten:

In gechlorten Alkoholen wird bei Gebrauch von Wasserstoff und wasserstoffentwickelnden Mitteln, welche unfähig sind das alkoholische Hydroxyl zu entführen, nur das Halogen durch Wasserstoff ersetzt; von zahllosen Verbindungen, wie Chlorhydrin u. s. w. wird solches dargethan.

Bei Wirkung der nämlichen Reductionsmittel auf gechlorte Ketone, Aldehyde und Säuren findet jedoch dasselbe statt; das Halogen wird zuerst angegriffen, wie folgende Beispiele beweisen:



$CCl_3 . CO . CH_3$ giebt $CH_3 . CO . CH_2$ (J. B. 1875, p. 542);



$CBr_2Cl . CO . CH_2Cl$ giebt $CH_3 . CO . CH_3$ (J. B. 1873, p. 324 [1]).

[1]) Dass hierbei, wie immer, auch theilweise Reaction in anderer Richtung stattfindet, beweist die Bildung von Isopropylalkohol, im dafür günstigsten Falle beobachtet, namentlich wenn sämmtliche Wasserstoffatome im Aceton durch Halogene ersetzt sind bei $CBr_3\,CO\,CBr_3$ (J. B. 1877, 557).

$C_6H_5 . CCl_2 . CO . C_6H_5$ giebt $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5$ (J. B. 1868, p. 483);

$CCl_3 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$ giebt $CH_3 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$ (J. B. 1870, p. 613);

$C_6H_4\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl}\right)_2$ (1 . 2) giebt $C_6H_4\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\right)_2$ (J. B. 1869, 305; 1877, 621);

Chlorcitramalsäure giebt Citramalsäure u. s. w. (J. B. 1871, 592);

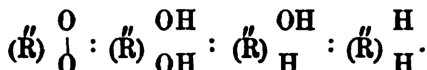
$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{CO_2H}$ giebt $C_6H_5 . CO_2H$ (J. B. 1875, p. 556);

$C_6H_3Br\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CO_2H}$ giebt $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CO_2H}$ (J. B. 1869, p. 570);

$C_6H_2Cl\,(CO_2H)_3$ giebt $C_6H_3\,(CO_2H)_3$ (J. B. 1877, p. 785), u. s. w.

Was Jodwasserstoff in diesen Fällen thut, wird nachher angeführt werden.

Die Chinonreduction ist in obigen Betrachtungen ausgelassen, weil dieselbe wieder einen Vorgang ganz anderer Art bildet, bei welchem wahrscheinlich in der Kohlenstoffbindung selbst nichts geändert wird, sondern nur Sauerstoffbindung losgelöst und statt dessen Sauerstoffwasserstoffbindung bewirkt wird:



$$(\overset{''}{R})\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O} : (\overset{''}{R})\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} : (\overset{''}{R})\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{H} : (\overset{''}{R})\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}.$$

Dem Zwecke dieser Arbeit entsprechend, kann also dieser Vorgang unberücksichtigt bleiben; nur sei bemerkt, dass die Leichtigkeit, mit welcher derselbe stattfindet (die gechlorten Chinone werden bei der Reduction hauptsächlich in gechlorte Hydrochinone übergeführt), der Bildung von Wasserstoff-Sauerstoffbindung statt Wasserstoff-Kohlenstoffbindung zuzuschreiben ist; während die Leichtigkeit der Chinonbildung (S. 70) aus Hydrochinonen nichts dem Widersprechendes hat, wenn berücksichtigt wird, dass fast immer da, wo es sich um Aenderung der Kohlenstoffbindung handelt, auch bei gleicher oder sogar grösserer Wärmeentwicklung, die Reactionsgeschwindigkeit verhältnissmässig klein ist.

c. Die Reduction am Kohlenstoff, durch Oxydation am Kohlenstoff bewirkt.

Eine eigenthümliche Folge der verschiedenen Fähigkeit zur Oxydation, welche die Anwesenheit von Sauerstoff in Kohlenstoffverbindungen bewirkt, ist die Möglichkeit, durch Oxydation der einen Verbindung die andere zu reduciren; thermisch lässt sich diese Möglichkeit in folgender Weise voraussagen:

Sind die Oxydationsvorgänge:



$$X_1 + O = X_1O \text{ und } X_2 + O = X_2O$$

von den bezüglichen Wärmebildungen W_1 und W_2 begleitet, so wird, falls $W_2 > W_1$, die Umwandlung:



$$X_1O + X_2 = X_2O + X_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

von einer positiven Wärmeentwicklung $W_2 - W_1$ begleitet, und demnach wahrscheinlich leicht ausführbar sein.

Ist, im speciellen Falle, $X_2 = X_1O$, und somit X_1O von X_1 das erste, und X_2O das zweite Oxydationsproduct, so verwandelt sich Gleichung (1) in:



$$2\,X_1O = X_1(O)_2 + X_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

welcher Vorgang, falls wieder $W_2 > W_1$, ebenfalls von einer positiven Wärmebildung begleitet sein wird.

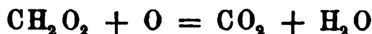
Es ergiebt sich daraus, da wirklich am Kohlenstoff die weitere Oxydation von grösserer Wärmeentwicklung begleitet ist als die vorhergehende, dass nicht nur durch Anwesenheit und gleichzeitige Oxydation eines höher oxydirten Körpers die Reduction eines sauerstoffärmeren bewirkt werden kann, sondern dass auch ein und dasselbe Product theilweiser Oxydation unter Umständen fähig sein wird, gleichzeitig theilweise Reduction und Oxydation zu erfahren.

Durch ein Beispiel sei diese thermische Betrachtung erläutert. Die Oxydation des Aldehyds:



$$C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$$

ist von 70 Cal. begleitet; diejenige von Ameisensäure:



$$CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O$$

von 75,6; also $X_1 = C_2H_4O$, $X_2 = CH_2O_2$, $W_1 = 70$, $W_2 = 75,6$; die Umwandlung:



$$C_2H_4O_2\ (X_1O) + CH_2O_2\ (X_2) = C_2H_4O\ (X_1) + \{CO_2 + H_2O\}(X_2O)$$

d. i. von Essigsäure und Ameisensäure in Aldehyd, Kohlendioxyd und Wasser ist demnach von einer Wärmebildung + 5,6 ($W_2 - W_1$) begleitet, und demgemäss wahrscheinlich bewirkbar.

Sodann ist die Oxydation des Alkohols:



$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O$$

von 41, diejenige des Aldehyds und Wassers zu Essigsäure und Wasser von 70 Cal. begleitet; also $X_1 = C_2H_6O$, $X_2 = C_2H_4O + H_2O$, $W_1 = 41$, $W_2 = 70$; die Umwandlung:



$$2\ \{C_2H_4O + H_2O\} = C_2H_6O + C_2H_4O_2 + H_2O$$



oder: $$2\ C_2H_4O + H_2O = C_2H_6O + C_2H_4O_2$$

d. i. von Aldehyd und Wasser in Alkohol und Essigsäure ist demnach von einer Wärmebildung + 29 ($W_2 - W_1$) begleitet, und demgemäss wahrscheinlich bewirkbar.

Kaum bedarf es der Erwähnung, dass bei den in Rede stehenden Reactionen in erster Linie die allgemeine Methode zur Umwandlung von Säuren in Aldehyde durch Ameisensäure (bei Erhitzung einer Mischung beider Salze) Beachtung verdient (die Umwandlung von Oxalat und Kalk (J. B. 1875, 463), oder von Chloroform und Natron (J. B. 1876, 585, 602) kommt auf dasselbe hinaus).

In zweiter Linie ist hierher zu zählen die Umwandlung, welche die Ameisensäure selbst erfahren kann (beim Erhitzen ihrer Salze) unter Bildung von Oxydationsproduct (Kohlendioxyd) und von Reductionsproducten (Methylaldehyd, Methylalkohol, Methan, Theil I, S. 133).

In dritter Linie gehört hierher die Umwandlung, welcher die meisten Aldehyde (bei Einwirkung von Alkalien) unterliegen, und welche in Bildung von Oxydationsproducten (den

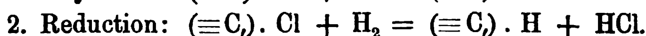
entsprechenden Säuren) und von Reductionsproducten (öfters den entsprechenden Alkoholen) besteht.

In vierter Linie kann diese Umwandlung in verschiedenen Theilen des Moleküls, und zwar im entgegengesetzten Sinne, stattfinden, so dass gewissermaassen der eine Theil von dem andern oxydirt wird; von den Körpern, welche zwei Aldehydgruppen besitzen, wird das Glyoxal $\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\,.\,C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\right)$ durch Kali in Glycolsäure (Wurtz, Dictionn.), das Bernsteinsäurealdehyd $\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\right)$ durch Kalk wahrscheinlich in Oxybuttersäure verwandelt (J. B. 1873, p. 475). Hierher ist wohl auch die Umwandlung von $CCl_2H\,.\,CCl_2H$ durch Kali in Glycolsäure statt in das erwartete Glyoxal (J. B. 1869, p. 386), und von $CCl_2H\,.\,CO\,.\,CH_3$ durch Wasser in $CO_2H\,.\,CHOH\,.\,CH_3$ statt in das erwartete Aldehyd $C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\,.\,CO\,.\,CH_3$ (J. B. 1871, 561) zu rechnen.

Schliesslich lässt sich erwarten, dass wo die Reduction noch leichter Halogen- als Sauerstoffentführung bewirkt (S. 77), etwas Aehnliches da möglich sein wird, wo im Molekül nebeneinander Halogene und oxydirbare Gruppen vorkommen. Folgende Gleichungen mögen dies erläutern:

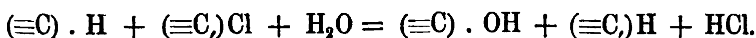


1. Oxydation: $(\equiv C)\,.\,H + O = (\equiv C)\,.\,OH.$



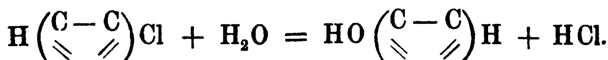
2. Reduction: $(\equiv C_{,})\,.\,Cl + H_2 = (\equiv C_{,})\,.\,H + HCl.$

3. Gleichzeitiger Vorgang:



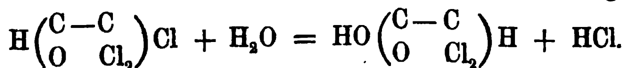
$$(\equiv C)\,.\,H + (\equiv C_{,})Cl + H_2O = (\equiv C)\,.\,OH + (\equiv C_{,})H + HCl.$$

4. Dasselbe in einem Molekül:



$$H\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{C - C}{\diagdown \quad /\!/}\right)Cl + H_2O = HO\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{C - C}{\diagdown \quad /\!/}\right)H + HCl.$$

Da die Aldehydgruppe am besten oxydirbar ist, so lässt sich eine derartige Umwandlung in erster Linie an gechlorten Aldehyden erwarten; dieselbe findet auch thatsächlich an letzteren statt. Chloral verwandelt sich dadurch in Bichloressigsäure:



$$H\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{C - C}{O \quad Cl_2}\right)Cl + H_2O = HO\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{C - C}{O \quad Cl_2}\right)H + HCl.$$

Dass die Anwesenheit von Alkalien die Wärmebildung bedeutend erhöht und daher die Reaction erleichtert, dass jedoch die Alkalien selbst wegen der durch dieselben hervorgerufenen Nebenreactionen nicht verwendbar sind, sondern durch Salze schwächerer Säuren (Cyankalium) ersetzt werden müssen, bedarf kaum der Erwähnung (Wallach's Reaction [1]).

---

2. Das gegenseitige Verhalten von Sauerstoff und Halogenen am Kohlenstoff.

Zuerst seien wieder die diesbezüglichen **thermischen Angaben** zusammengestellt, wie im vorigen Abschnitt diejenigen, welche sich auf das gegenseitige Verhalten von Sauerstoff und Wasserstoff am Kohlenstoff bezogen:

a. Thermischer Vergleich der Doppelbindung an Sauerstoff mit zweifacher an Chlor: $(=C)O - (=C)Cl_2$;

1. $OCO - OCCl_2 = 94 - 44{,}6 = 49{,}4$,
   hierneben: $(\equiv C_{\prime})O(C_{\prime\prime}\equiv) - (\equiv C_{\prime})Cl - (\equiv C_{\prime\prime})Cl$;
2. $(CH_3 . CO)\ O\ (CO . CH_3) - 2(CH_3 . CO)Cl = 150 - 2 \times 63{,}5 = 23$.

b. Thermischer Vergleich der einfachen Bindung an Sauerstoff (Hydroxyl) mit der einfachen Bindung an Chlor: $(\equiv C)OH - (\equiv C)Cl$;

1. $C_5H_{11} . OH - C_5H_{11} . Cl = 96 - 50 = 46$;
2. $C_2H_3O . OH - C_2H_3O . Cl = 116 - 63{,}5 = 52{,}5$;
3. $C_4H_7O . OH - C_4H_7O . Cl = 155 - 104{,}2 = 50{,}8$;
4. $C_5H_9O . OH - C_5H_9O . Cl = 158 - 108{,}5 = 49{,}5$.

Für Sauerstoff und Brom wird erhalten:

a. 1. $(C_2H_3O)_2\ O - 2(C_2H_3O)Br = 150 - 2 \times 53{,}6 = 42{,}8$;

b. 1. $C_5H_{11} . OH - C_5H_{11} . Br = 96 - 34 = 62$;

2. $C_2H_3O . OH - C_2H_3O . Br = 116 - 53{,}6 = 62{,}4$;

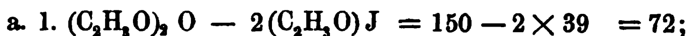
---

[1]) Siehe B. B. X, 1740, 2120. Die Blausäure gehört bei dieser Reaction nach Wallach zu den die Reaction beschleunigenden Mitteln, die wie Jod und $SbCl_3$ bei der Chlorirung wirken.


3. $C_4H_7O.OH - C_4H_7O.Br = 155 - 92{,}5 = 62{,}5;$


4. $C_5H_9O.OH - C_5H_9O.Br = 158 - 95{,}7 = 62{,}3.$

Für Sauerstoff und Jod:


a. 1. $(C_2H_3O)_2O - 2(C_2H_3O)J = 150 - 2 \times 39 = 72;$


b. 1. $C_5H_{11}.OH - C_5H_{11}.J = 96 - 19{,}5 = 76{,}5;$


2. $C_2H_3O.OH - C_2H_3O.J = 116 - 39 = 77.$

Die Eintheilung ist, derjenigen des vorigen Abschnitts gemäss, folgenderweise getroffen:

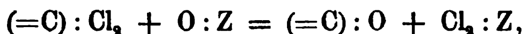
a. Die Umwandlung von Halogenen in Sauerstoff am Kohlenstoff.

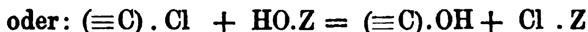
b. Die Umwandlung von Sauerstoff in Halogene am Kohlenstoff.

c. Die Wechselwirkung zwischen Verbindungen, welche Kohlenstoff an Halogene und Kohlenstoff an Sauerstoff gebunden enthalten.

a. Die Umwandlung von Halogenen in Sauerstoff am Kohlenstoff.

Da dieselbe im Allgemeinen nach den Gleichungen:


$$(=C):Cl_2 + O:Z = (=C):O + Cl_2:Z,$$


oder: $(\equiv C).Cl + HO.Z = (\equiv C).OH + Cl.Z$

stattfindet, so sind zuerst für die verschiedenen sauerstoffeinführenden Mittel die thermischen Werthe von $Cl_2:Z - O:Z$ und $Cl.Z - HO.Z$ zu bestimmen. Bei Anwendung von Wasser:


$$(=C):Cl_2 + OH_2 = (=C):O + 2\,ClH,$$


$$(\equiv C).Cl + HOH = (\equiv C).OH + HCl$$

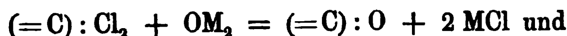
sind diese Werthe:

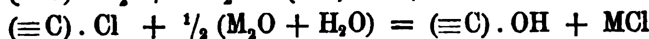
$$44 - 69 = -25 \text{ und } 22 - 69 = -47,$$

oder in verdünnter Lösung:

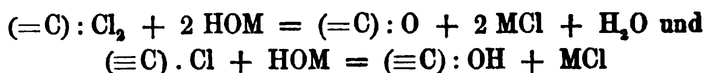
$$79 - 69 = +10 \text{ und } 39 - 69 = -30.$$

Bei Anwendung von Metalloxyden:


$$(=C):Cl_2 + OM_2 = (=C):O + 2\,MCl \text{ und}$$


$$(\equiv C).Cl + {}^1\!/_2(M_2O + H_2O) = (\equiv C).OH + MCl$$

oder Hydroxyden:



$$(=C):Cl_2 + 2\,HOM = (=C):O + 2\,MCl + H_2O \text{ und}$$
$$(\equiv C).Cl + HOM = (\equiv C):OH + MCl$$

muss dem obigen zweiten Zahlenpaare (+10 und —30) die Neutralisationswärme der verwendeten Oxyde oder Hydroxyde auf die bei jenen Umwandlungen entstandenen Salzsäuremengen (2 HCl und HCl) zugezählt werden, wodurch:

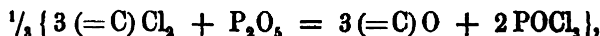
für Silberoxyd 51 und — 9,
für Kaliumhydroxyd 37 und — 16,
für Bleioxyd 31 und — 19,
für Quecksilberoxyd 30 und — 20 (do. für Zinkoxyd),
für Kupferoxyd 25 und — 23 u. s. w.,

erhalten wird.

Bei entsprechender Umwandlung von Bromverbindungen werden sämmtliche Zahlen um beziehungsweise 27,2 und 13,6 herabgedrückt, je nachdem Umwandlung von $(=C)Br_2$ in $(=C)O$ oder von $(\equiv C)Br$ in $(\equiv C)OH$ vorliegt.

Bei entsprechender Umwandlung von Jodverbindungen werden sämmtliche Zahlen um resp. 56,4 und 28,2 herabgedrückt.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass auch Schwefeltrioxyd und Phosphorpentoxyd für Umwandlungen nach der ersten von obigen Gleichungen verwendet wurden, und zwar das Schwefeltrioxyd beim CCl_4 (Theil I, S. 159), $OCCl_2$ (Theil I, S. 172), C_2Cl_6 und $C_6H_5 . CCl_3$ (J. B. 1870, 397), welche in $OCCl_2$, CO_2, C_2Cl_4O und $C_6H_5 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl}$ verwandelt wurden (siehe auch Theil I, S. 154), das Phosphorpentoxyd beim CCl_4 und $OCCl_2$ (Theil I, l. c.). Thermisch ist die Einwirkung von Phosphorpentoxyd mit derjenigen von Wasser (unverdünnt) vergleichbar; geht dieselbe nach folgender Gleichung vor sich:



$$\tfrac{1}{3}\{3\,(=C)Cl_2 + P_2O_5 = 3\,(=C)O + 2\,POCl_3\},$$

so ist der Werth von $(Cl_2 = Z) - (O = Z)$ etwa — 26,4.

Soweit die Mittel; dem Zwecke der vorliegenden Arbeit

entsprechend, bietet nun das verschiedene Verhalten mehrerer Kohlenstoffverbindungen oder mehrerer Stellen einer Verbindung beim Gebrauch ein und desselben Mittels grösseres Interesse. In dieser Beziehung sei die Einwirkung des Wassers auf gechlorte Kohlenstoffverbindungen in erste Linie gestellt.

Die äusserst verschiedene Wärmeentwicklung bei Verwendung derselben Wassermenge stellt schon ein verschiedenes Verhalten in Aussicht:

Reactionsgleichung.	Wärmeentwicklung.
$OCCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$	49,4 — 25 = + 24,4 (59,4 in Lösung).
$2 (C_2H_3O) Cl + H_2O = (C_2H_3O)_2 O + 2HCl$	23 — 25 = — 2 (33 in Lösung).
$C_5H_{11}Cl + H_2O = C_5H_{11}.OH + HCl$	46 — 47 = — 1 (16 in Lösung).
$C_2H_3OCl + H_2O = C_3H_8O.OH + HCl$	52,5 — 47 = + 5,5 (22,5 in Lösung).
$C_4H_7OCl + H_2O = C_4H_7O.OH + HCl$	50,8 — 47 = + 3,8[1] (20,8 in Lösung).
$C_5H_9OCl + H_2O = C_5H_9O.OH + HCl$	49,5 — 47 = + 2,5[2] (19,5 in Lösung).

Thatsächlich ist auch die Leichtigkeit, womit diese Umwandlung stattfindet, eine äusserst verschiedene, und hängt zusammen mit Demjenigen, was ausserhalb des sich umwandelnden Chlors am Kohlenstoff gebunden ist.

Ist daran nur Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden, so tritt schon ein bedeutender Unterschied hervor: $(H_3C)_3 CCl$ wird durch Wasser leichter verwandelt als $H_3C . CH_2Cl$ und $(H_3C)_2 CH.CH_2.CH_2Cl$ (J. B. 1867, 577); dagegen werden Chlor-

---

[1]) Für Isobuttersäurechlorid $\left(\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}CHCOCl\right)$ wurde der entsprechende Werth (wiewohl bei Beobachtungen, die von obigen im Resultat verschieden waren) um 1,6 niedriger gefunden.

[2]) Für Trimethylessigsäurechlorid $\left(\begin{matrix}H_3C\\H_3CCCOCl\\H_3C\end{matrix}\right)$ wurde der entsprechende Werth um 5 niedriger gefunden (J. B. 1875, p. 89).

toluol und Verbindungen, welche das Chlor am Benzolkern gebunden enthalten, nicht, — Chlorbenzyl und die Isomeren, welche genanntes Element in der Seitenkette tragen, ziemlich leicht angegriffen.

Ist an den Kohlenstoff, an welchem die Umwandlung stattfindet, auch noch Chlor gebunden, so scheint dessen Anwesenheit im Allgemeinen die Geschwindigkeit des Umtausches zu beeinträchtigen; quantitative Ergebnisse liegen zwar nicht vor, dennoch ist unbedingt Chlormethyl durch Wasser leichter angreifbar, als Chlormethylen, Chloroform und Chlorkohlenstoff; gechlortes Chlorbenzyl ($C_6H_4Cl . CH_2Cl$) verwandelt sich leicht; das gechlorte Chlorobenzol ($C_6H_4Cl . CHCl_2$) scheint erst bei 170° (J. B. 1867, 661), das gechlorte Benzotrichlorid ($C_6H_4Cl.CCl_3$) erst bei 190° (J. B. 1868, 361) bedeutend angegriffen zu werden u. s. w. Wichtig ist es, dass auch Eintreten von Chlor an die Stelle von Wasserstoff, entfernt von dem Kohlenstoff, an welchem die hier berücksichtigte Umwandlung stattfindet, einen gleichen Einfluss zu haben scheint:

$C_6H_5 . CCl_3$	wird mit Wasser bei 170°	(J. B. 1867, 662),
$C_6H_4Cl . CCl_3$	„ „ „ „ 190°	(J. B. 1868, 361),
$C_6H_3Cl_2 . CCl_3$	„ „ „ „ 200°	(J. B. 1869, 553),
$C_6H_2Cl_3 . CCl_3$	„ „ „ „ 250°	(J. B. 1868, 364),
und $C_6HCl_4.CCl_3$	„ „ „ über 270°	(J. B. 1868, 365)

umgewandelt, und zwar die ersten vier Verbindungen ziemlich rasch, die letzte erst allmählich. Auch $C_6Cl_5 . CHCl_2$ wird von Wasser fast nicht angegriffen, während $C_6H_5 . CHCl_2$ sehr leicht, $C_6H_4Cl.CHCl_2$ (wie oben erwähnt) ziemlich leicht verwandelt wird.

Zwar haben diese Zahlen keine absolute Bedeutung (J. B. 1865, 539 giebt die Temperatur für $C_6H_5 .CCl_3$ z. B. zu 140° bis 150° statt 170° an), jedoch wohl, da sie von denselben Forschern herrühren, einen vergleichbaren Werth; sie bestätigen, was für Chlor schon in den Siedepunktsregelmässigkeiten ersichtlich war: den sich über das ganze Molekül erstreckenden gleichartigen Einfluss dieses Elements.

Noch bedeutender ist die Wirkung des Sauerstoffs: thermisch ist die Umwandlung des Chlors am oxydirten Kohlenstoff

von beziehungsweise + 24,4, — 2, + 5,5, + 3,8, + 2,5 beim Kohlenoxychlorid, Chloracetyl in Essigsäureanhydrid, Chloracetyl in Essigsäure, Chlorbutyryl und Chlorvaleryl, also im Mittel von + 7, am nicht oxydirten Kohlenstoff (beim Chloramyl) von — 1 Cal. begleitet. Sprechend sind die Zahlenwerthe für die vollkommen vergleichbaren Verbindungen, nämlich Chlorvaleryl (+ 2,5) und Chloramyl (— 1): wie der Uebergang von Wasserstoff- in Sauerstoffbindung (Oxydation) durch Anwesenheit von Sauerstoff am Kohlenstoff, an welchem die Aenderung stattfindet, erleichtert wird, so wird es auch der Ersatz von Chlor durch Sauerstoff. Nicht nur thermisch, sondern auch thatsächlich tritt dies hervor: Chloramyl verwandelt sich nur langsam mit Wasser (in diesem Falle ist die Wärmeentwicklung statt — 1, durch Bindung der Salzsäure an Wasser + 16), so im Allgemeinen die Chlorverbindungen von s. g. Alkoholradikalen (darin eben trägt der am Chlor gebundene Kohlenstoff keinen Sauerstoff); Chlorvaleryl verwandelt sich mit Wasser sehr schnell (in diesem Falle ist die Wärmeentwicklung statt + 2,5, durch obige Ursache + 19,5 geworden), so im Allgemeinen die Chlorverbindungen von s. g. Säureradikalen (darin eben trägt der an Chlor gebundene Kohlenstoff Sauerstoff); dementsprechend verwandeln sich die Moleküle, welche mehrere Chloratome enthalten, mit Wasser zuerst da, wo das halogentragende Kohlenstoffatom oxydirt ist: $CH_2Cl . C{O \atop Cl}$ giebt mit Wasser zuerst $CH_2Cl . CO_2H$ u. s. w.

Beim genaueren Vergleich stellt sich überdies noch heraus, dass die Umwandlungsfähigkeit des Chlorvaleryls diejenige des Chloramyls mehr übertrifft, als die grössere Wärmeentwicklung erwarten liess. Klar tritt dies darin hervor, dass die letztere bei Anwendung von überschüssigem Wasser für Chlorvaleryl + 19,5, bei Anwendung der gerade erforderlichen Menge Wasser aber + 2 ist, dass es folglich eine mässig verdünnte Salzsäure giebt, welche mit Chlorvaleryl für je 18 Gramm verwendeten Wassers eine Wärme von + 16 entwickelt, also dieselbe Wärmemenge, welche Chloramyl mit reinem Wasser

giebt; dennoch wird, ungeachtet dieser Gleichheit, im ersteren Fall die Umwandlung weit schneller vor sich gehen, als im letzteren. Der Sauerstoff übt also hier, wie bei der Oxydation, ausser seiner die Affinität ändernden Wirkung auch einen die Reaction beschleunigenden Einfluss aus.

Höchst bemerkenswerth ist es, dass nun wieder dieser die Umwandlung von Chlor in sauerstoffhaltigen Gruppen erleichternde Einfluss des Sauerstoffs nicht nur auf das Kohlenstoffatom, an welches letzterer gebunden ist, beschränkt bleibt, sondern sich auch weiter im Molekül, wiewohl in geringerem Grade, geltend macht.

Dafür sprechen mehrere Thatsachen:

Das Chloräthyl wird schwieriger durch Wasser angegriffen (J. B. 1867, 577), als die Chloressigsäure (J. B. 1871, 115; 1876, 522).

Chlorbenzol und Chlortoluol werden von Kali nicht oder nur äusserst schwierig angegriffen (J. B. 1872, 389), viel leichter Chlorphenol (J. B. 1873, 407), Chlorbenzoësäure (J. B. 1868, 550) u. s. w.

Beim Brom findet dasselbe Verhalten eine neue Stütze darin, dass der Körper $C_6H_5 . CHBr . CHBr . CO_2H$ sich zuerst in $C_6H_5 . CHBr . CHOH . CO_2H$ verwandelt (J. B. 1867, 420; 1877, 786); wahrscheinlich wird auch die aus Bichlorpropionsäure ($CH_2Cl . CHCl . CO_2H$) erhaltene Chlormilchsäure sich als $CH_2Cl . CH . OH . CO_2H$ herausstellen (J. B. 1873, 551).

Schliesslich sei erwähnt, dass die Abwesenheit von Zwischenproducten bei Einwirkung von Wasser auf Bromäthylen und Brompropylen (J. B. 1877, 399), wobei wohl zuerst die Bromhydrine, dann die Glycole gebildet werden, ebenso beweisend für die grössere Leichtigkeit der Umwandlung im zweiten Stadium (nach Einführung von Sauerstoff am benachbarten Kohlenstoffatom) ist, als die Abwesenheit von Zwischenproducten bei der Oxydation.

Dieser Vergleichung der verschiedenen Chlorverbindungen in ihrem Verhalten zu Wasser seien einige Angaben hinzugefügt bezüglich des Verhaltens der Brom- und Jodverbindungen

unter denselben Umständen. Zuerst seien die entsprechenden Umwandlungen bei den drei Elementen verglichen in thermischer Hinsicht:

Reactionsgleichung:	X=Cl,	Br,	J.
$2\,(C_2H_3O)X + H_2O = (C_2H_3O)_2O + 2XH$	− 2	− 9,4	− 9,4
$C_5H_{11}X$ + „ $= C_5H_{11}.OH + XH$	− 1	+ 1,4	+ 1,3
$(C_2H_3O)X$ + „ $= C_2H_3O.OH$ + „	+ 5,5	+ 1,8	+ 1,8
$(C_4H_7O)X$ + „ $= C_4H_7O.OH$ + „	+ 3,8	+ 1,9	—
$(C_5H_9O)X$ + „ $= C_5H_9O.OH$ + „	+ 2,5	+ 1,7	—

Bei den Amylderivaten sind also die Zahlen, welche sich auf Jod und Brom beziehen, grösser, bei den übrigen kleiner als die auf Chlor bezüglichen Zahlen.

Das Thatsächliche ist in folgender Tabelle zusammengestellt, worin W die Zahl der Wassermoleküle bezeichnet, welche auf 10 Moleküle der Halogenverbindung während einer Zeit Z, in Stunden, bei der Temperatur T, einwirkten; die Grösse der Umwandlung unter diesen Umständen ist durch M, die Zahl der gebildeten Halogenwasserstoffmoleküle ausgedrückt; wo der entstandene Körper nicht ausdrücklich angegeben wurde, ist das Product immer das normale, nämlich die durch einfachen Umtausch des Halogens in Hydroxyl entstandene Verbindung:

	Jodverbindung.				Bromverbindung.				Chlorverbindung.			
	W	Z	T	M	W	Z	T	M	W	Z	T	M
Methyl . . .	1208	8	100°	8,5			—			—		
Aethyl . . .	1137	15	100°	9,8	908	18	100°	9,5	179	92	100°	5
Isopropyl . .	a. 665	48	100°	10	414	48	100°	10	291	48	100°	10
	b. 1431	70	100°	9,9			—			—		
	c. 1540	40	100°	9,9			—			—		
Isobutyl . .	1640	40	120°				—		822	40	120°	
	[1]	40	120°	9,3			—		[1]	40	120°	9,3
Amyl . . .	2757	90	100°				—		a. 1065	20	120-130°	0,9
		40	130°	Spur.			—		b. 1173	20	120-130°	1
		—					—		c. 1298	20	120-130°	0,6
β- Hexyl . .	5220	64	100°	8,6 [2]			—			—		
Benzyl . . .		—					—		a. 1046	50	100-110°	9,8
		—					—		b. 1077	50	100-110°	9,7
		—					—		c. 1911	23	100°	10 [3]
Allyl . . .	1720	60	100°	9,6			—			—		
Aethylen . .		—			a. 1044	52	140-150°			—		
		—			[1]	40	140-150°	9,7×2		—		
		—			b. 2715	130	100°	10 ×2 (nahezu)		—		
Propylen . .		—			4046	42	100°	9,3×2 [4]		—		
Amylen . .		—			3773	30	100°	9,8×2 [5]		—		

[1] Die unzersetzte Menge der Halogenverbindung wurde von Neuem mit der anfangs benutzten Wassermenge erhitzt. [2] Neben Hexylalkohol wurde Hexylen gebildet. [3] Neben Benzylalkohol wurde ein anderer Körper in geringer Menge gebildet. [4] Nebenbildung von Aceton fand statt. [5] Das Product war hauptsächlich $C_6H_{12}O$.

Obige Zahlen, aus Versuchen berechnet, welche nicht einen Vergleich der Leichtigkeit bezweckten, womit dieselbe Reaction in verschiedenen Verbindungen vor sich geht, sondern welche nur die Art des entstandenen Products und dessen Darstellung in's Auge gefasst hatten, können in der vorliegenden Form jedoch einigermaassen zu dem erstgenannten Vergleiche verwendet werden (A. C. CLXXXVI, 388; CXCVI, 349):

Von den entsprechenden Derivaten scheint sich beim Aethyl die Chlorverbindung schwieriger, beim Isopropyl, Isobutyl und Amyl jedoch leichter zu verwandeln, als diejenige des Jods. Es sei in Anschluss daran bemerkt, dass es nicht gelingt, in Chlorjodäthylen durch Wasser oder Silberoxyd eins der Halogenatome zuerst in Hydroxyl umzuwandeln, und z. B. Glycoljod- oder Glycolchlorhydrin zu erhalten (J. B. 1868, 451).

Von den vergleichbaren Jodverbindungen (Aethyl-, Allyl-, Isobutyl-, Amyljodid) scheint das grösste Molekül am schwierigsten zersetzt zu werden; dasselbe findet sich beim Vergleich von Isopropyl- und β-Hexyljodid wieder; ebenso bei demjenigen von Aethyl-, Isobutyl- und Amylchlorid. Beim Aethylen-, Propylen-, Amylenbromid steigt zwar die Leichtigkeit des Umwandelns mit der Molekulargrösse, kann jedoch von einer allmählich in den Vordergrund tretenden Nebenreaction herrühren (siehe [4]), [5]); auch sind die beiden ersten Verbindungen nicht vergleichbar.

Die Umwandlung wird erleichtert, wenn der das Halogen tragende Kohlenstoff statt Wasserstoff Kohlenstoff trägt (Vergleich von Jodallyl und Jodisopropyl (siehe auch die früher angeführte leichte Zersetzbarkeit von $(H_3C)_3$ CCl); am Benzolkohlenstoff ist dieselbe jedoch fast unmöglich.

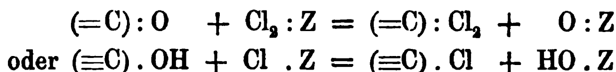
Die Umwandlung wird erleichtert, wenn der das Halogen tragende Kohlenstoff Benzolkerne trägt (Vergleich von Chlorbenzyl und Chloramyl); die Verbindung $(C_6H_5)_3CBr$ zersetzt Wasser fast wie ein Säurebromid (J. B. 1874, p. 443).

Schliesslich sei bemerkt, dass das Erschweren der Umwandlung, wenn Wasserstoff am Kohlenstoff durch Chlor ersetzt ist, sich bei den Jodverbindungen nicht wiederzufinden scheint:

CJ_4 scheint der Umwandlung mit Wasser fähiger als CJ_3H (Theil I, 149); dadurch wird die Umwandlung von $CH_3CCl_2CH_3$ durch Wasser bei Anwesenheit von Jodwasserstoff bedeutend erleichtert (J. B. 1872, 316); sicher findet hier zuerst Methyljodacetolbildung statt, welches sich leichter als Jodisopropyl verwandelt, während Methylchloracetol dasselbe schwieriger als Chlorisopropyl thut.

b. Die Umwandlung von Sauerstoff in Halogene am Kohlenstoff.

Da diese Umwandlung im Allgemeinen nach den Gleichungen:



$$(=C):O + Cl_2:Z = (=C):Cl_2 + O:Z$$

oder $$(\equiv C).OH + Cl.Z = (\equiv C).Cl + HO.Z$$

stattfindet, und da die thermischen Zahlen für einfache Verwandlung von O und OH in Cl_2 und Cl den auf S. 83 und 84 angeführten mit umgekehrtem Zeichen gleich sind, so kommt es hier darauf an, den Werth von $O:Z - Cl_2Z$ und $HO.Z - Cl.Z$ in verschiedenen Fällen zu kennen:

1. Einführung von Chlor statt Sauerstoff.

Z	Reactionsgleichung.	$O : Z - Cl_2 : Z$.
H_2	$(=C):O + 2\,ClH = (=C):Cl_2 + OH_2$	69 — 44 = 25 (—9,6 i. w. L.)
PCl_3	„ $+ PCl_5 =$ „ $+ OPCl_3$	142,4 — 107,8 = 34,6
$^2/_3PO$	$^1/_3\{3$ „ $+ 2\,POCl_3 = 3$ „ $+ P_2O_5\}$	$^1/_3$ (363,8 — 2 × 142,4) = 26,3
$^2/_3B$	$^1/_3\{3$ „ $+ 2\,BCl_3 = 3$ „ $+ B_2O_3\}$	$^1/_3$ (312,6 — 2 × 104) = 34,9
$^1/_2Si$	$^1/_2\{2$ „ $+ SiCl_4 = 2$ „ $+ SiO_2\}$	$^1/_2$ (211,5 — 149,5) = 31
		$HO . Z - Cl . Z$.
H	$(\equiv C).OH + ClH = (\equiv C).Cl + H_2O$	69 — 22 = 47 (29,7 i. w. L.)
PCl_4	„ $+ PCl_5 =$ „ $+ HCl + POCl_3$	142,4 + 22 — 107,8 = 56,6
$^1/_3PO$	$^1/_3\{3$ „ $+ POCl_3 = 3$ „ $+ PO_4H_3\}$	$^1/_3$ (302,6 — 142,4) = 53,4
$^1/_3P$	$^1/_3\{3$ „ $+ PCl_3 = 3$ „ $+ PO_3H_3\}$	$^1/_3$ (227,7 — 75,8) = 50,6
$^1/_2Si$	$^1/_2\{2$ „ $+ SiCl_4 = 2$ „ $+ SiO_2 + 2\,HCl\}$	$^1/_2$ (211,5 + 2 × 22 — 149,5) = 53

2. Einführung von Brom statt Sauerstoff.

Z	Reactionsgleichung.	$O : Z - Br_2 : Z$.
H_2	$(=C):O + 2\,BrH = (=C):Br_2 + OH_2$	69 — 16,8 = 52,2 (12,2 i. w. L.)
$^2/_3B$	$^1/_3\{3$ „ $+ 2\,Br_3 = 3$ „ $+ B_2O_3\}$	$^1/_3$ (312,6 — 2 × 62,1) = 62,8
$^1/_2Si$	$^1/_2\{2$ „ $+ SiBr_4 = 2$ „ $+ SiO_2\}$	$^1/_2$ (211,5 — 112,3) = 49,6

2. Einführung von Brom statt Sauerstoff.

Z	Reactionsgleichung.	HO . Z — Br . Z.
H	$(\equiv C).OH + BrH = (\equiv C).Br + OH_2$	69 — 8,4 = 60,6 (40,6 i. w. L.)
$^1/_3$P	$^1/_3\{3$ „ $+ PBr_3 = 3$ „ $+ PO_3H_3\}$	$^1/_3$ (227,7 — 42,6) = 61,7
$^1/_2$Si	$^1/_2\{2$ „ $+ SiBr_4 = 2$ „ $+ SiO_2 + 2HBr\}$	$^1/_2$ (211,5 + 16,8 — 112,3) = 58

3. Einführung von Jod statt Sauerstoff.

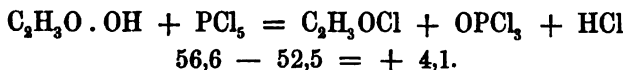
Z	Reactionsgleichung.	O : Z — J₂ : Z.
H_2	$(=C):O + 2JH = (=C):J_2 + OH_2$	69 + 12,4 = 81,4 (42,6 i. w. L.)
$^1/_2$Si	$^1/_2\{2$ „ $+ SiJ_4 = 2$ „ $+ SiO_2\}$	$^1/_2$ (211,5 — 49,9) = 80,8
		HO . Z — J . Z.
H	$(\equiv C).OH + JH = (\equiv C).J + OH_2$	69 + 6,2 = 75,2 (55,8 i. w. L.)
$^1/_3$P	$^1/_3\{3$ „ $+ PJ_3 = 3$ „ $+ PO_3H_3\}$	$^1/_3$ (227,7 — 10,5) = 72,4
$^1/_2$Si	$^1/_2\{2$ „ $+ SiJ_4 = 2$ „ $+ SiO_2 + 2HJ\}$	$^1/_2$ (211,5 — 49,9 — 12,4) = 74,6

Dem entsprechend eignet sich zur Ueberführung von Sauerstoff und Hydroxyl in Chlor in erster Linie Chlorphosphor (PCl_5): seine Wirkungsfähigkeit, im ersten Fall durch 34,6, im zweiten durch 56,6 ausgedrückt, übertrifft 23 (den Energieaufwand zur Ueberführung des Essigsäureanhydrids in Chloracetyl):



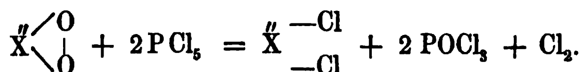
$$(C_2H_3O)_2O + PCl_5 = 2\,C_2H_3OCl + OPCl_3 \quad 34{,}6 - 23 = +\,11{,}6$$

und 46 bis 52,5 (denjenigen zur Ueberführung von Hydroxyl in Chlorderivate):



$$C_2H_3O\,.\,OH + PCl_5 = C_2H_3OCl + OPCl_3 + HCl$$
$$56{,}6 - 52{,}5 = +\,4{,}1.$$

Die verschiedensten Kohlenstoffverbindungen, in welchen der Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden ist, eignen sich hierzu; auch die Chiningruppe wird verwandelt, wobei jedoch freiwerdendes Chlor Nebenreactionen bedingen kann:



$$\overset{\prime\prime}{X}\!\begin{smallmatrix}/\mathrm{O}\\ \;\;|\\ \backslash\mathrm{O}\end{smallmatrix} + 2\,PCl_5 = \overset{\prime\prime}{X}\begin{smallmatrix}-\mathrm{Cl}\\ -\mathrm{Cl}\end{smallmatrix} + 2\,POCl_3 + Cl_2.$$

Die Leichtigkeit, womit diese Umwandlungen stattfinden, ist wieder äusserst verschieden; beim Vergleiche mehrerer Verbindungen scheint das Hydroxyl der Carboxylgruppe, ungeachtet der dabei wahrscheinlich kleineren Wärmebildung, zuerst, dann das alkoholische Hydroxyl angegriffen zu werden; der doppelt gebundene Sauerstoff der Aldehyde scheint zwischen jenen beiden, derjenige der Ketone etwas schwieriger ersetzbar, sehr schwierig derjenige der Gruppe $C\begin{smallmatrix}O\\ Cl\end{smallmatrix}$ (der Sauerstoff der Aether und Ester ist fast unumwandelbar).

Von Molekülen, welche mehrere Sauerstoffatome enthalten, werden demnach folgende Zwischenproducte gebildet:

$X\,.\,C\begin{smallmatrix}O\\ OH\end{smallmatrix}$ geben im Allgemeinen $X\,.\,C\begin{smallmatrix}O\\ Cl\end{smallmatrix}$, und danach nur ausnahmsweise $X\,.\,CCl_3$ (J. B. 1869, 505; 1870, 437 für $H_3C\,.\,CO_2H$ und J. B. 1865, 539 für $C_6H_5\,.\,CO_2H$).

$C{}^{O}_{H} . CH_2 . CH_2 . C{}^{O}_{OH}$ giebt $C{}^{Cl_2}_{H} . CH_2 . CH_2 . C{}^{O}_{Cl}$ (J. B. 1873, 475).

$C_6H_4 \begin{matrix} C{}^{O}_{OH} \\ OH \end{matrix}$ (1 . 2) giebt $C_6H_4 . COCl . OH$, $C_6H_4 . COCl . Cl$ und $C_6H_4CCl_3 . Cl$ (J. B. 1860, 289).

$C_6H_4 \begin{matrix} COH \\ OH \end{matrix}$ (1 . 2) giebt $C_6H_4 . CCl_2H . OH$ und $C_6H_4 . CCl_2H . Cl$ (J. B. 1869, 508).

$C_6H_3Cl \begin{matrix} C{}^{O}_{OH} \\ OH \end{matrix}$ (1 . 2) giebt $C_6H_3Cl . COCl . OH$ (J. B. 1875, 561).

$C_6H_4 (CO . C_6H_4 . OH)_2$ giebt $C_6H_4 (CO . C_6H_4Cl)_2$ (J. B. 1876, 432).

Wo diese Unterschiede, wahrscheinlich unabhängig von der Wärmebildung, von einer beschleunigenden Wirkung herrühren, wie sie z. B. der Sauerstoff öfter auszuüben im Stande ist, stellt sich das Kohlendioxyd obigen Verbindungen gegenüber als wirklich der Chlorirung unfähig, weil dieselbe sogar bei Anwendung von Phosphorpentachlorid von Wärmeabsorption begleitet ist:



$$CO_2 + PCl_5 = COCl_2 + POCl_3 \quad 34,6 - 49,4 = - 14,8.$$

Ganz dem Chlorphosphor zur Seite stellt sich, wenn der thermische Werth als Maass gewählt wird, das Chlorbor in der Fähigkeit zur Chlorirung von Sauerstoffverbindungen; wirklich ist es dazu auch, anscheinend wie ersterer Körper, im Stande: Essigsäure wird z. B. davon in Chloracetyl verwandelt (J. B. 1870, 396).

In der Fähigkeit, dieselben Umwandlungen zu bewirken, folgen dann Phosphoroxychlorid und Trichlorphosphor (wahrscheinlich auch Chlorsilicium); dieselben scheinen unfähig, den doppelt gebundenen Sauerstoff der Aldehyde und Ketone in Chlor zu verwandeln, und wirken auf Säuren schwieriger ein (erst beim Erhitzen), als die ebengenannten Chlorverbindungen.

Die Salzsäure schliesslich eignet sich am wenigsten; nur die alkoholische Hydroxylgruppe scheint von derselben in Chlor verwandelbar, während Säuren nur dann in Chloride übergehen, wenn Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln (z. B. Phosphorpentoxyd bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Essigsäure und Benzoësäure, J. B. 1869, 307) die Reaction erleichtert. Dennoch hat die Einwirkung von Salzsäure ein besonderes Interesse, weil dieselbe das Umgekehrte bewirkt, was die Anwesenheit von Wasser bei den Chloriden zu thun vermag (S. 85), dasselbe sogar bei den entsprechenden Hydroxyl- und Chlorverbindungen thut, und demnach die S. 85 besprochenen Reactionen öfters ergänzt und die Umwandlung abschliesst. Zuerst seien diese beiden entgegengesetzten Wirkungen in thermischer Hinsicht verglichen:

Die an und für sich gedachte Umwandlung von Chloramyl in Amylalkohol, unter Freiwerden von Chlor und Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff, ist nach S. 82 von einer Wärmeentwicklung 46 begleitet; wird dieselbe durch Wasser bewirkt und dabei berücksichtigt, dass die gedachte Umwandlung von Wasser in Salzsäure nach S. 85 von einer Wärmeabsorption 47 begleitet ist, so ist der Vorgang:



$$C_5H_{11}Cl + H_2O = C_5H_{11}OH + HCl \qquad -1$$

von einer Wärmeabsorption 1 begleitet; und vielmehr lässt sich das Umgekehrte erwarten, was auch stattfindet. Anders, wenn man die begleitende Reaction mit in Betracht zieht, welche durch die gegenseitige Wirkung von Salzsäure und Wasser veranlasst wird; dieselbe besteht allgemein im Entnehmen des verwendeten Wassers aus einer verdünnten Salzsäure und im Aufnehmen des gebildeten Chlorwasserstoffs durch dieselbe verdünnte Salzsäure. Thermisch ergiebt sich für diese Vorgänge im allgemeinen Falle, wenn die angewendete Salzsäure Chlorwasserstoff und Wasser in dem Molekularverhältnisse 1 : n enthält, Folgendes:

1 HCl + n H_2O [1]) giebt nach Thomsen (B. B. VI, 717) bei

[1]) Genau gelten diese Zahlen für n > 2.

Verdünnung mit einer unbegrenzten Wassermenge $\frac{1}{n} \cdot 11{,}8$ Calorien. Das Entnehmen von einem Molekül (18 Gramm) Wasser aus einer Salzsäure, in Molekülen durch $A(1\,HCl + n\,H_2O)$ ausgedrückt, ist demnach von folgender Wärmeentwicklung (W_1) begleitet:

1. Wärmeentwicklung bei unbegrenzter Verdünnung von:

$$A(1\,HCl + n\,H_2O) \ldots . A \times \frac{1}{n} \cdot 11{,}8.$$

2. Wärmeentwicklung bei unbegrenzter Verdünnung von:

$$A \,.\, HCl + (n\,A - 1)H_2O = A\left(1\,HCl + \frac{n\,A - 1}{A}\,H_2O\right)$$

$$\ldots . . A \frac{1}{\frac{n\,A - 1}{A}}\,11{,}8,$$

also: $W_1 = \frac{A}{n}\,11{,}8 - \frac{A}{\frac{n\,A-1}{A}}\,11{,}8 = -\frac{1}{n\left(n - \frac{1}{A}\right)}\,11{,}8,$

d. i. falls A sehr gross ist, also überflüssige Säure verwendet wird: $-\frac{11{,}8}{n^2}$.

Das Aufnehmen von einem Molekül (36,5 Gramm) Chlorwasserstoff durch dieselbe Säure ist demnach von folgender Wärmeentwicklung (W_2) begleitet:

1. Wärmeentwicklung bei unbegrenzter Verdünnung von:

$A(1\,HCl + n\,H_2O)$ und von $1\,HCl \ldots . A \times \frac{1}{n} \cdot 11{,}8 + 17{,}32.$

2. Wärmeentwicklung bei unbegrenzter Verdünnung von:

$$(A + 1)HCl + n\,AH_2O = (A + 1)\left(1\,HCl + \frac{n\,A}{A + 1}\,H_2O\right)$$

$$\ldots . . (A + 1)\frac{1}{\frac{n\,A}{A + 1}}\,11{,}8,$$

also: $$W_2 = \frac{A}{n}\,11{,}8 + 17{,}32 - \frac{\frac{A+1}{n\,A}}{A+1}\,11{,}8 = 17{,}32 - \frac{11{,}8}{n}\left(2 + \frac{1}{A}\right),$$

d. i. falls A sehr gross ist: $17{,}32 - \frac{11{,}8}{n} 2.$

Die Calorienzahl, um welche obige Umwandlungswärme von Chloramyl (und Chlorverbindungen im Allgemeinen) durch Wasser vermehrt werden muss, wenn die Wechselwirkung von Wasser und Salzsäure mit in Betracht gezogen wird, ist:

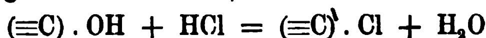
$$W = W_1 + W_2 = 17{,}32 - 2\,\frac{11{,}8}{n} - \frac{11{,}8}{n^2},$$

worin n die Zahl der Wassermoleküle, welche sich auf je ein Molekül Chlorwasserstoff in der verwendeten Salzsäure vorfinden, ausdrückt.

Für eine Verbindung wie Chloramyl ist also die Wärmeentwicklung bei Einwirkung von wässriger Salzsäure umkehrbar; verdünnt wird Amylalkohol gebildet, während Chlorwasserstoff das Umgekehrte bewirkt. Die Grenze findet sich, nach diesen thermischen Ergebnissen, für den Werth, welchen n erhält, in der Gleichung:

$$-1 = 17{,}32 - 2\,\frac{11{,}8}{n} - \frac{11{,}8}{n^2}.$$

Dasselbe gilt für ähnliche Chlorverbindungen. Da W auch negative Werthe erhalten kann, so ist die Umwandlung von Hydroxylgruppen in Chlor durch Salzsäure auch im Voraus nicht unmöglich in dem Falle, wo die einfache Reaction:



$$(\equiv C).OH + HCl = (\equiv C).Cl + H_2O$$

einen Vorgang ausdrückt, der von Wärmeaufnahme begleitet ist.

Für eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff gilt dasselbe, nur ist da:

$$W = 19{,}94 - 2\,\frac{12{,}06 - 0{,}2\,n}{n} - \frac{12{,}06 - 0{,}2\,n}{n^2}$$
$$= 20{,}34 - \frac{23{,}92}{n} - \frac{12{,}06}{n^2}.$$

Für Jodwasserstoff:

$$W = 19{,}21 - 2\,\frac{11{,}74 - 0{,}5\,n}{n} - \frac{11{,}74 - 0{,}5\,n}{n^2}$$
$$= 20{,}21 - \frac{22{,}98}{n} - \frac{11{,}74}{n^2}.$$

Eine demgemäss bestehende Grenze der Einwirkung scheint wirklich gefunden zu sein (zwar bei höherer Temperatur) bei der Einwirkung von Brom- und Jodäthyl auf Wasser (bei 200° nach 12 Stunden erreicht), wo ein Theil beider unzersetzt blieb, und zwar von Jodäthyl um so weniger, je grösser die Menge des angewendeten Wassers war (J. B. 1856, 567). Dasselbe scheint der Fall mit Chloressigsäure, von welcher Wasser sogar in grosser Menge (in Molekülen auf 1 $CH_2Cl . CO_2H$ etwa 164 H_2O), bei 100° nach 430 Stunden nur 97,5 % in Glycolsäure verwandelte, während der Gang der Reaction zu zeigen scheint, dass der gänzlichen Umwandlung eine Grenze gestellt ist (B. B. 1871, 340). Es sei dieser Versuch, bei welchem die Menge der nach bestimmten Zeiten umgewandelten Chloressigsäure ermittelt wurde, benutzt, um nachzuforschen, inwieweit eine derartige Untersuchung dazu dienen kann, sich von dem Vorgange eine bestimmte Vorstellung zu machen:

1. Zuerst kann die in Rede stehende Einwirkung betrachtet werden als eine unbegrenzte, deren Fortschreiten nur von der Anwesenheit von Chloressigsäure und Wasser bedingt ist. Sind dann im Anfang:

p Moleküle $CH_2Cl . CO_2H$ und q Moleküle H_2O vorhanden, und nach einer Zeit t:

(p — x) und (q — x) der genannten Verbindungen umgeändert, während sich x Moleküle $CH_2OH . CO_2H$ und x Moleküle HCl gebildet haben,

so ist die Geschwindigkeit der Umwandlung:

$$\frac{d.x}{d.t} = c\,(p - x)\,(q - x) \text{ oder } \frac{d.x}{(p - x)(q - x)} = c\,d.t,$$

woraus: $$\int \frac{d.x}{(p - x)(q - x)} = \frac{1}{q - p}\, l . \frac{q - x}{p - x} = ct + K,$$

und (da für $t = o$ auch $x = o$) $K = \frac{1}{q-p} \, l \, . \, \frac{q}{p}$,

$$\text{also: } \frac{1}{q-p} \, l \, . \, \frac{p\,(q-x)}{q\,(p-x)} = c\,t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

2. In zweiter Linie kann eine derartige Reaction betrachtet werden als eine durch gleichzeitige Möglichkeit des Entgegengesetzten begrenzte, deren Fortschreiten zwar von der Anwesenheit von Chloressigsäure und Wasser bedingt ist, jedoch von derjenigen von Glycolsäure und Chlorwasserstoff beeinträchtigt wird. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist dann:

$$\frac{d\,.\,x}{d\,.\,t} = \frac{d\,.\,x_1}{d\,.\,t} - \frac{d\,.\,x_2}{d\,.\,t} = c_1\,(p-x)\,(q-x) - c_2\,x^2,$$

die Grenze (G) ist erreicht für den Werth von x, falls $\frac{d\,.\,x}{d\,.\,t} = o$, also:

$$c_1\,(p-G)\,(q-G) - c_2\,G^2 = o,$$

durch Integration und Transformation erhält man:

$$\frac{1}{G+P} \, l \, . \, \frac{G\,(P+x)}{P\,(G-x)} = (c_2 - c_1)\,t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$\text{worin:} \quad P = G + \frac{c_1\,(p+q)}{c_2 - c_1}.$$

3. Schliesslich lässt es sich nach obigen thermischen Betrachtungen denken, dass die Reaction dadurch begrenzt ist, dass es eine Salzsäure von bestimmter Concentration giebt, welche unfähig ist, bei 100° sowohl Chloressigsäure als Glycolsäure umzuwandeln; dass eine wasserreichere Säure erstere, eine wasserärmere Säure letztere Verbindung angreift. Ist die Zusammensetzung einer derartigen Säure $1\,HCl + n\,H_2O$, so kommen bei Umwandlung von Chloressigsäure durch eine Mischung $1\,HCl + m\,H_2O$ nur $(m-n)\,H_2O$ als zersetzungsbewirkend in Betracht. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist dann:

$$\frac{d\,.\,x}{d\,.\,t} = c\,(p-x)\,(q-x-n\,x) = c\,(n+1)\,(p-x)\left(\frac{q}{n+1} - x\right).$$

Der ersten Gleichung entsprechend $\left(c(n+1) \text{ statt } c, \frac{q}{n+1}\right.$ statt $\left. q\right)$ giebt die Intregation:

$$\frac{1}{q-p(n+1)}\,l\,.\,\frac{p\{q-x(n+1)\}}{q(p-x)} = c\,t \quad \ldots\ldots (3)$$

In wie weit diese Gleichungen dem Vorgange Ausdruck geben, lässt sich dadurch entscheiden, dass die Werthe:

$$\frac{1}{t}\,l\,.\,\frac{p-\frac{p}{q}x}{p-x} = c(q-p) \text{ nach (1)}$$

$$\frac{1}{t}\,l\,.\,\frac{G+\frac{G}{P}x}{G-x} = (c_2-c_1)(G+P) \text{ nach (2) und}$$

$$\frac{1}{t}\,l\,.\,\frac{p-\frac{p}{q}(n+1)\,x}{p-x} = c\,\{q-p\,(n+1)\} \text{ nach (3)}$$

constant sein müssen.

Die zersetzte Chloressigsäure ist in Procenten angegeben, deshalb ist $p = 100$, also $q = 16400$ genommen; als Grenze G ist (weil sich am besten anschliessend) 97,5 gewählt; als Verhältniss zwischen Wasser und Chlorwasserstoff in der Salzsäure, welche weder Chloressigsäure noch Glycolsäure angreift, n, ist (aus demselben Grunde) $133^1/_2$ gewählt. Dadurch werden obige Constanten:

$$\frac{1}{t}\,l\,.\,\frac{100-\frac{1}{164}x}{100-x} = C_1, \qquad \frac{1}{t}\,l\,.\,\frac{97{,}5+0{,}019\,x}{97{,}5-x} = C_2$$

$$\text{und } \frac{1}{t}\,l\,.\,\frac{100-0{,}82\,x}{100-x} = C_3.$$

Die Rechnung ergiebt:

x	t	C_1	C_2	C_3
6	2	0,0133	0,0140	0,00248
11	4	0,0127	0,0132	0,00239
14,5	6	0,0113	0,0119	0,00218

x	t	C_1	C_2	C_3
23	11	0,0103	0,0108	0,00207
28	14	0,0109	0,0107	0,00210
31,5	16	0,0103	0,0107	0,00216
35	18	0,0104	0,0109	0,00223
38	21	0,0099	0,0104	0,00216
42,5	24	0,0096	0,0105	0,00226
45	27	0,0096	0,0101	0,00221
51,5	30	0,0104	0,0110	0,00253
53,5	33	0,0101	0,0106	0,00247
56	37	0,0096	0,0101	0,00242
62,5	43	0,0099	0,0104	0,00265
66	48	0,0097	0,0103	0,00271
76,5	72	0,0087	0,0094	0,00276
82	96	0,0077	0,0084	0,00271
87,5	120	0,0075	0,0083	0,00295
89,5[1]	144	0,0067	0,0075	0,00280
93	192	0,0060	0,0070	0,00276
97	332	0,0046	0,0069	0,00251
97,5	430	0,0037	—	0,00210

Wird jetzt für C_1 das Mittel 0,0092, für C_2 0,0102, für C_3 0,00245 gewählt, so ergiebt die Beziehung zwischen t und x bei den drei Annahmen für die verschiedenen Werthe von t folgende Zahlen:

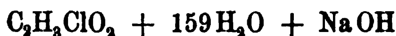
t	x gefunden.	x nach Annahme 1.	x nach Annahme 2.	x nach Annahme 3.
2	6	4,2	4,6	5,9
4	11	8,1	8,6	11,3
6	14,5	12	12,6	15,9
11	23	20,8	21,9	26,2
14	28	25,8	26,8	31,3
16	31,5	28,8	30,1	33,8
18	35	31,8	33,2	37,3
21	38	36	37,5	41,2

[1]) Nach Privatmittheilung des Herrn Buchanan ist die Zahl 90,5 (l. c.) durch 89,5 zu ersetzen.

t	x gefunden.	x nach Annahme 1.	x nach Annahme 2.	x nach Annahme 3.
24	$42^1/_2$	40	41,6	44,6
27	45	43,7	45,3	47,7
30	$51^1/_2$	47,2	48,9	50,5
33	$53^1/_2$	50	52,1	53,2
37	56	54,5	56,2	56,3
43	$62^1/_2$	60	61,6	60,4
48	66	64	67	63,8
72	$76^1/_2$	78,4	79,3	73,6
96	82	86,9	87,1	80
120	$87^1/_2$	92,1	91,6	84,3
144	$89^1/_2$	95,6	94,1	88,7
192	93	98,3	96,4	91,1
332	97	100	97,5	96,9
430	$97^1/_2$	100	97,5	98,3

Während im ersten Falle die Constante allmählich sinkt, von 0,0133 auf 0,0037, im zweiten von 0,014 auf 0,0069, bleibt sie im letzten Fall ziemlich von derselben Grösse, um abwechselnd mehrere Male kleiner und grösser zu werden. Es scheint demnach, dass die auf thermischen Gründen fussende Vorstellung von dem Reactionsvorgange die richtigere ist.

Von demselben Forscher, von welchem obige Zahlen herrühren, wurde auch der Reactionsgang studirt bei Anwendung von Natron (B. B. IV, 863), und zwar in folgenden Verhältnissen (Temperatur 100°):



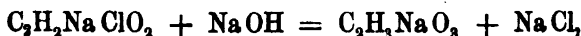
$$C_2H_3ClO_2 + 159\,H_2O + NaOH$$

und



$$C_2H_3ClO_2 + 159\,H_2O + 2\,NaOH.$$

Die verschiedenen Deutungen, welche man letzterer Reaction in ihrem schrittweisen Verlaufe geben kann, lassen sich auch hier an den erhaltenen Zahlen prüfen, wobei sich herausstellt, dass eine einfache unbegrenzte Einwirkung von Natron auf chloressigsaures Natron die Hauptrolle spielt:



$$C_2H_2NaClO_2 + NaOH = C_2H_3NaO_3 + NaCl,$$

ein Vorgang also nach erster Art (S. 100), welche sich durch die Gleichungen:

$$\frac{d\,.\,x}{d\,.\,t} = c\,(p - x)\,(q - x) \text{ oder } \frac{1}{q-p}\,l\,.\,\frac{p\,(q-x)}{q\,(p-x)} = ct$$

in schrittweisem Gang ausdrücken lässt, worin p und q die Menge des angewandten chloressigsauren Natrons und Natrons; da letztere Mengen im obigen Falle dieselben sind, so erhalten die Gleichungen nachstehende Form:

$$\frac{d\,.\,x}{d\,.\,t} = c\,(p - x)^2 \text{ oder } \frac{x}{p-x} = pct.$$

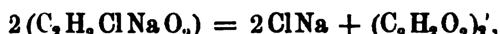
Zur Prüfung wird wieder pc berechnet, dessen Constanz für die Richtigkeit der Gleichung bedingend ist:

t	x	$C = \frac{x}{t\,(100-x)}$
10 Minuten	36	0,0562
20 „	55	0,0611
30 „	64	0,0592
60 „	78	0,0594
60 „	77	0,0558
90 „	83	0,0542
120 „	88	0,0611
150 „	90	0,0600

Die Abweichung bleibt hier hinter dem Versuchsfehler zurück; das Mittel von C zu 0,0584 angenommen, wird $x = \frac{5{,}84\,t}{1 + 0{,}0584\,t}$:

t	x gefunden.	x berechnet.
10 Minuten	36	36,8
20 „	55	53,9
30 „	64	63,7
60 „	77 u. 78	77,5
90 „	83	84,0
120 „	88	87,5
150 „	90	89,7

Dieses wirft jetzt auch Licht auf die verwickeltere Einwirkung von Chloressigsäure und Natronlauge im ersten Fall, wo nur die zur Neutralisation eben erforderliche Natronmenge angewandt wurde; die Hauptreaction scheint hier anfangs in einer gegenseitigen Wirkung von chloressigsaurem Natron unter Glycolidbildung zu bestehen:



$$2(C_2H_2ClNaO_2) = 2ClNa + (C_2H_2O_2)_2',$$

welches Product sofort von Wasser in Glycolsäure verwandelt wird. Dieselbe Gleichung wie oben giebt dann dieser Reaction Ausdruck, und die anfängliche Unveränderlichkeit der Constanten zeigt sich scharf:

t		x	$C = \frac{x}{t(100-x)}$
0,5	Stunden	6	0,162
1	"	10	0,111
1	"	11	0,123
1,5	"	14	0,108
2	"	18	0,109
2	"	19	0,115
2,5	"	22	0,113
2,5	"	23	1,119
3	"	26	0,117
4	"	32	0,118
5	"	37	0,117

Dann findet jedoch ein regelmässiges Steigen der Constanten (0,125, 0,127 bis auf 0,218) statt, als träte eine Nebenreaction in den Vordergrund; unbedingt eine Verwicklung, die durch Theilung des vorhandenen Natriums zwischen Salzsäure, Glycolsäure und Chloressigsäure veranlasst wird.

Beim Vergleiche der Fähigkeit mehrerer Körper, ihre alkoholischen Hydroxylgruppen mit Salzsäure in Chlor umzuwandeln, tritt hauptsächlich hervor, dass Sauerstoff in einiger Entfernung vom Kohlenstoff, an welchem die Umwandlung stattfindet, denselben Einfluss ausübt, wie wenn er diesem Kohlenstoff selbst anhängt, jedoch in geringerem Grade.

Die Unfähigkeit des Säurehydroxyls $\left(- C\begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \backslash OH \end{smallmatrix}\right)$, sich in Chlor zu verwandeln, findet sich wieder in der Schwierigkeit, mit welcher das alkoholische Hydroxyl in der Glycolsäure (wo nicht der direct sondern indirect an OH gebundene C Sauerstoff trägt) derselben Aenderung unterliegt (J. B. 1873, 539), während die jene Reaction beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs (S. 88) im Glycol z. B. sich dadurch fühlbar macht, dass die Salzsäureeinwirkung bei der Bildung von Chlorhydrin einen bestimmten Ruhepunkt findet. Der hydroxylirte Kohlenstoff in letzterer Verbindung trägt keinen indirect gebundenen Sauerstoff mehr (vergl. S. 88), und wird von Salzsäure also langsamer angegriffen, als derjenige im Glycol.

Enthält schliesslich die Verbindung mehrere verschieden gebundene alkoholische Hydroxyle, wie Glycerin, so werden zuerst hauptsächlich die primären angegriffen unter Bildung von $CH_2Cl . CHOH . CH_2OH$ und $CH_2Cl . CHOH . CH_2Cl$, entsprechend der grösseren Leichtigkeit, womit nach S. 90 das secundäre Isopropylchlorid im Vergleich mit den primären Verbindungen durch Wasser umgewandelt wird; dass dennoch ein gleichzeitiger Angriff des complicirten Moleküls an mehreren Stellen gleichsam fast allgemein stattfindet, zeigt die Nebenbildung eines isomeren Chlorhydrins ($CH_2OH . CHCl . CH_2OH$) u. s. w.

Die Bromeinführung statt Sauerstoff und Hydroxyl steht derjenigen von Chlor ganz zur Seite; nur sei bemerkt, dass Bromphosphor (PBr_5) leichter substituirend wirkt ($PBr_3 + Br_2$), als Chlorphosphor (PCl_5), so dass $C_6H_4\begin{smallmatrix} CO_2H \\ OH \end{smallmatrix}$ und $C_6H_4\begin{smallmatrix} C\begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix} \\ OH \end{smallmatrix}$ (1.2) von ersterer Verbindung in $C_6H_3Br\begin{smallmatrix} CO_2H \\ OH \end{smallmatrix}$ und $C_6H_3Br\begin{smallmatrix} C\begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix} \\ OH \end{smallmatrix}$, von letzterer in $C_6H_4\begin{smallmatrix} COCl \\ OH \end{smallmatrix}$ und $C_6H_4\begin{smallmatrix} CCl_2H \\ OH \end{smallmatrix}$ umgewandelt werden u. s. w. Anderseits scheint Bromwasserstoff zur Umwandlung

von Sauerstoff in Brom fähiger, als Salzsäure zur Umwandlung desselben Elements in Chlor; so wird $CH_3 . CO . CO_2H$ durch Brom in $CHBr_2 . CO . CBr_3$ verwandelt, wobei also Bromwasserstoff eine ganze Carboxylgruppe zersetzt; thermisch spricht sich dasselbe im Umgekehrten der S. 89 angeführten Zahlen aus:



$$C_2H_3O . OH + ClH = C_2H_3O . Cl + H_2O \qquad - 5,5$$



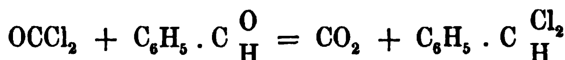
$$C_2H_3O . OH + BrH = C_2H_3O . Br + H_2O \qquad - 1,8$$

Noch fähiger, Sauerstoffverbindungen in dieser Weise anzugreifen, ist Jodwasserstoff; nicht nur stellt diese Verbindung sich thermisch im obigen Falle neben Bromwasserstoff, sondern sie verwandelt die entstandenen Jodderivate in Wasserstoffverbindungen, und verwandelt so eine sonst jedenfalls durch das gebildete Wasser begrenzte Reaction in einen unbegrenzten Reductionsvorgang. Damit schliesst sich die Fähigkeit des Jodwasserstoffs, Sauerstoffgruppen in Jod zu verwandeln, der Reduction dieser Gruppe durch genannte Verbindung, welche S. 75 betrachtet wurde, an.

Unerörtert blieb dort jedoch die Frage nach dem Verhalten des Jodwasserstoffs zu Sauerstoffverbindungen, verglichen mit demjenigen zu den Halogenderivaten. Die genannte Verbindung verwandelt bei gleichzeitigem Vorkommen von alkoholischen Hydroxylgruppen und Jod öfters zuerst das Halogen: so giebt Weinsäure nicht Dijodbernstein- sondern Aepfelsäure; auch die Ueberführung von Glycerin und Mannit in Jodisopropyl und β-Jodhexyl schliesst sich hieran, falls die Seite 107 angeführte leichtere Umwandlung des primären Hydroxyls berücksichtigt wird; Glycol giebt jedoch nicht Jodäthyl, sondern Jodäthylen (J. B. 1859, 490); der schwieriger durch Halogene ersetzbare doppeltgebundene Sauerstoff und das Säurehydroxyl werden jedoch immer nach Entführung etwa vorhandener Halogene angegriffen, [$C_6H_4(COCl)_2$ (1 . 2) giebt z. B. nicht $C_6H_4(CJ_2Cl)_2$ oder $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, sondern $C_6H_4(COH)_2$ (J. B. 1877, 621)].

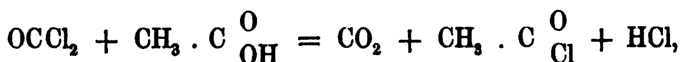
c. Die Wechselwirkung zwischen Verbindungen, welche Kohlenstoff an Halogene und Kohlenstoff an Sauerstoff gebunden enthalten.

Wo die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher die Oxydation am Kohlenstoff vor sich geht, die Wahrscheinlichkeit in Aussicht stellte, dass die Oxydation der einen Kohlenstoffverbindung die Reduction der anderen bewirke, und diese Voraussetzung in verschiedenen Richtungen völlige Bestätigung fand, ist es nicht voreilig, in der verschiedenen Leichtigkeit, mit welcher die Umwandlung von Chlor in Sauerstoff am Kohlenstoff vor sich geht, einen Grund für ähnliche Vorgänge zu sehen. Wirklich sind auch einige organische Chlorverbindungen im Stande, anderen, welche Sauerstoff enthalten, ihr Halogen für letztgenanntes Element abzugeben; ein Blick auf die thermischen Angaben Seite 85 genügt, um diese Eigenschaft zuerst beim Kohlenoxychlorid zu erwarten, welches sich unter so bedeutender Wärmeentwicklung (49,4) in Kohlendioxyd umwandelt; demgemäss ist es auch fähig, den doppelt gebundenen Sauerstoff des Benzaldehyds in Chlor zu verwandeln:



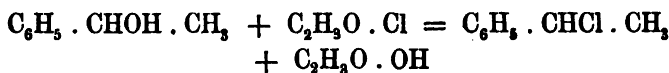
$$OCCl_2 + C_6H_5 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H} = CO_2 + C_6H_5 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl_2}{H}$$

und sogar das Säurehydroxyl der Essigsäure durch genanntes Element zu ersetzen:



$$OCCl_2 + CH_3 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OH} = CO_2 + CH_3 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl} + HCl,$$

welche letztere Reaction von einer Wärmeentwicklung 49,4 — 52,5 + 22 = 18,9 begleitet sein muss. In geringerem Grade würde dieselbe Fähigkeit anderen Säurechloriden zukommen, und wirklich wird der Alkohol $C_6H_5 . CHOH . CH_3$ von Chloracetyl in die Chlorverbindung umgewandelt:



$$C_6H_5 . CHOH . CH_3 + C_2H_3O . Cl = C_6H_5 . CHCl . CH_3 + C_2H_3O . OH$$

(J. B. 1874, 452). Eine derartige Umwandlung würde allgemein stattfinden, wenn nicht Esterbildung dazwischen käme.

Noch weiter jedoch lässt sich die Analogie ziehen: Die grössere Fähigkeit der Kohlenstoffverbindungen, bei grösserem Sauerstoffgehalte sich weiter zu oxydiren, verursachte Reactionen, bei denen sich aus theilweise oxydirten Körpern gleichzeitig Oxydations- und Reductionsproducte bildeten; Aehnliches ist bei Halogenverbindungen zu erwarten, welche Sauerstoff enthalten, da der eingetretene Sauerstoff auch die Umwandlung der Halogene in Sauerstoffgruppen erleichtert; derartig ist die Umwandlung von Jodhydrin ($CH_2J . CH_2OH$) beim Erwärmen in Jodäthylen und Glycol: $2 CH_2J . CH_2OH = CH_2J . CH_2J + CH_2OH . CH_2OH$ u. s. w.

---

3. Die durch Eintreten von Sauerstoff bewirkten Eigenschaftsänderungen.

Die durch Sauerstoffeintreten bedingten Eigenschaftsänderungen zerfallen in zwei Abtheilungen, je nachdem dieselben chemischer oder physikalischer Art sind.

a. Die chemischen Aenderungen, welche die Anwesenheit von Sauerstoff hervorruft, bestehen entweder in den Affinitätsänderungen, welche der Kohlenstoff erfährt, woran genanntes Element gebunden ist, oder in den Eigenschaften, welche der Sauerstoff mittheilt, indem er seine eigene Beschaffenheit (seine Persönlichkeit) in das Molekül hineinbringt. Diese beiden chemischen Wirkungen mögen durch die Bezeichnungen indirect und direct unterschieden werden.

Die indirecte Wirkung des Sauerstoffs wurde schon da erörtert, wo es sich um seinen Einfluss auf Kohlenstoff bezüglich dessen Fähigkeit zur Oxydation und Reduction, sowie zur Vertauschung des Sauerstoffs mit Chlor handelte; hier bleibt von den angeführten Reactionen nur zu betrachten die Substitution durch Halogene, deren Reduction und deren gegenseitige Umwandlung. In allen diesen Fällen scheint der Sauerstoff seine eigenthümliche die Reactionen beschleunigende Wirkung auszuüben, d. h. die Umwandlung sowohl in der einen, als in der

entgegengesetzten Richtung zu erleichtern; eine Affinitätsänderung in bestimmtem Sinne spricht sich dabei nicht deutlich aus:

1. Auf dieser Wirkung beruht es, dass beim Vorhandensein eines doppelt gebundenen Sauerstoffs (hier also einer Gruppe CO) Chlor- und Bromeintritt meistens in der Nähe davon stattfinden:

a. Chlor tritt beim Aldehyd zwar hauptsächlich in die CH_3-Gruppe, jedoch auch theilweise in $C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$ (J. B. 1870, 605; 1871, 506; 1872, 439; 1875, 465); Brom selbst scheint ersteres, in Form von Bromphosphor letzteres zu thun (J. B. 1870, 601; 1874, 503). Beim Benzaldehyd tritt in beiden Fällen das Halogen in die $C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$-Gruppe, beim Amylaldehyd in dessen unmittelbarer Nähe ein unter Bildung von $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH . CHCl . C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$ (J. B. 1871, 514; 1876, 541);

b. Bezüglich der Säurechloride wurde das Eintreten von Chlor (Chlorjod) und Brom in der unmittelbaren Nähe der $C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl}$-Gruppe bei $CH_3CH_2CH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Cl}$ beobachtet (J. B. 1870, 658);

c. Bei den Ketonen ist derselbe Einfluss vielleicht bemerkbar in der Bildung von $C_6H_5 . CO . CH_2Br$ aus $C_6H_5 . CO . CH_3$, von $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO . CBr_3}{CO_2H}$ aus $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO . CH_3}{CO_2H}$, und von $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}CBr . CO_2H$ aus $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}CH . CO_2H$ in der Kälte (J. B. 1877, 628; 1877, 661; 1877, 661); jedoch tritt auch bei $C_6H_5 . CH_2 . CH_3$ z. B. das Brom in die Seitenkette (S. 32). Schärfer prägt sich dasselbe Verhalten darin aus, dass $CH_3 . CO . CH_3$ durch $OCCl_2$ chlorirbar ist, während $CH_3 . CH_2 . CH_3$ unter diesen Umständen ungeändert bleibt (J. B. 1868, 492 [1]).

---

[1]) Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, welche Bedeutung diese Reaction hat. Das eigenthümliche Steigen der Kohlenstoffaffinität für Sauerstoff bei theilweiser Oxydation veranlasste zwei Reactionsgruppen (S. 79 u. 109), bei denen sich Sauerstoff in einem Molekül anhäufte; da Chloreintritt umgekehrt durch

2. Auf dieser Wirkung des Sauerstoffs beruht es ferner, dass beim Vorhandensein einer Carboxylgruppe, und zwar deutlicher bemerkbar, Halogen-Eintreten oder Umwandlung erleichtert und hinsichtlich der Stelle bestimmt wird:

a. Das Brom wirkt leichter auf $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH . (CO_2H)_2$, als auf $CO_2H . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ (J. B. 1868, 534); Jod kann bei Anwesenheit von Jodsäure die Essigsäure jodiren, während es Aethan unangegriffen lässt (J. B. 1868, 558); derselbe Unterschied besteht zwischen Benzoësäure und Toluol (J. B. 1873, 621) u. s. w.;

b. Das Brom ersetzt sofort in der Malonsäure beide Wasserstoffatome (J. B. 1874, 578);

c. Das genannte Halogen tritt bei $H_3C . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ (J. B. 1869, 544; 1873, 576), $H_3C . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ (J. B. 1876, 541) und $H_3C . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ (J. B. 1876, 565) hauptsächlich in die am Carboxyl gebundene CH_2-Gruppe. Dass in $H_3C . CH_2 . CO_2H$ das erste Bromatom in CH_2 eintritt, ist weniger beweisend, da auch (den Analogien nach, S. 31 u. 32) $CH_3 . CH_2 . CH_3$ mit Brom $CH_3 . CHBr . CH_3$ geben wird; dass jedoch das zweite Bromatom an denselben Kohlenstoff sich bindet, kann (da $CH_3 . CHBr . CH_3$ mit Brom $CH_2Br . CHBr . CH_3$ giebt, S. 33) der Anwesenheit von CO_2H zugeschrieben werden (J. B. 1869, 534; 1873, 549); dass $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH . CO_2H$ und $H_3C . CH(CO_2H)_2$ in $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CBr . CO_2H$, und $H_3C . CBr(CO_2H)_2$ übergehen, ist ohne Beweiskraft, da $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH . CH_3$ unbedingt $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CBr . CH_3$ liefert, S. 9 (J. B. 1867, 459; 1870, 657; 1868, 534); ebenfalls die Bildung von $H_3C . CBr . CO_2H . CHBr . CO_2H$ aus der Pyroweinsäure (J. B. 1877, 713)

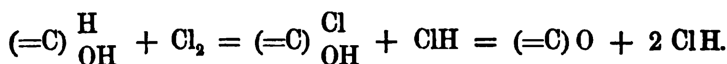
Chloranwesenheit (S. 8) erschwert wird, so lässt sich etwas Aehnliches in umgekehrtem Sinne erwarten (etwa $CCl_4 + CH_2Cl_2 = 2\,CHCl_3$); die Anwesenheit des Sauerstoffs, allgemein Reactionen erleichternd, macht im obigen Falle die Verwirklichung dieses Voraussehens möglich ($COCl_2 + C_3H_6O = COClH + C_3H_5ClO = CO + ClH + C_3H_4ClO$).

und $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}$ CH . CHBr . CO_2H aus der Baldriansäure (J. B. 1872, 556; 1874, 548); dass C_6H_5 . CH_2 . CO_2H mit Chlor und Brom die Substitution im Kern erfährt (J. B. 1869, 570), ist auffällig im Vergleich mit der bekannten entgegengesetzten Thatsache beim Bromeintreten in C_6H_5 . CH_2 . CH_3 (S. 32).

d. Auch die Reduction scheint durch Anwesenheit der Carboxylgruppe erleichtert zu werden: H_3C . CCl_2 . CO_2H wird durch nascirenden Wasserstoff in H_3C . CH_2 . CO_2H verwandelt, während H_3C . CCl_2 . CH_3 unangegriffen bleibt (J. B. 1876, 523, S. 19).

e. Die gegenseitige Umwandlung der Halogene scheint dasselbe zu erfahren: H_3C . CBr_2 . CO_2H ist mit JK des doppelten Umtausches fähig (J. B. 1868, 292), während H_3C . CBr_2 . CH_3 dazu ungeeignet ist (S. 50).

3. Der obigen indirecten Wirkung des Sauerstoffs ist es endlich zuzuschreiben, dass die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe einige der in Betracht gezogenen Reactionen in ihrer Richtung bestimmt; falls Kohlenstoff, welcher Hydroxyl trägt, noch an Wasserstoff gebunden ist, tritt allgemein das Halogen zunächst in die Stelle des letzteren, wovon jedoch eine zweite Umwandlung die nothwendige Folge ist:



$$(=C)\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH} + Cl_2 = (=C)\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OH} + ClH = (=C)O + 2\,ClH.$$

Diese beiden Umwandlungen können auch zusammen als eine der Substitution nicht vergleichbare Einwirkung betrachtet werden; deshalb wird hier nur von denjenigen Reactionen die Rede sein, bei denen diese Complication nicht eintritt, und welche dann stattfinden, wenn der hydroxylirte Kohlenstoff nicht selbst, sondern mittelbar, Wasserstoff trägt:

a. Der Wasserstoff des Benzolkerns wird leichter durch Chlor, Brom und Jod ersetzt, wenn der Kern hydroxylirt ist; dieselben Mittel dazu greifen leichter Phenol als Benzol, leichter Oxybenzoësäure als Benzoësäure an (J. B. 1872, 544) u. s. w.; einige greifen sogar nur an bei Anwesenheit der Hydroxyl-

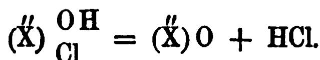
gruppe, so $SOCl_2$ nur Phenol (J. B. 1867, 613), SO_2Cl_2 nur Resorcin (J. B. 1877, 562), so Jod und Quecksilberoxyd nur Phenole, Oxysäuren u. s. w. (J. B. 1867, 615; 1869, 429; 1872, 414, 547; 1874, 306, 642). Dasselbe gilt für die Jodeinführung durch Jod und Bleioxyd (J. B. 1874, 469, 483) und durch Chlorjod (J. B. 1868, 550; 1874, 483; 1876, 540); durch Jod selbst wird nur Oxybenzaldehyd jodirt (J. B. 1877, 613).

b. Obige Substitution am Benzolkern schreitet bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen viel leichter fort, als bei deren Abwesenheit, so geben Phenol und Resorcin mit Brom sofort Tribromphenol und Tribromresorcin (J. B. 1874, 469); Orcin und Resorcin mit Chlorjod ebenfalls Trisubstituten (J. B. 1874, 483; 1876, 450); Phenanthrenchinon mit Brom behandelt, verhält sich in gleicher Weise (J. B. 1874, 544).

c. Enthält schliesslich das Molekül zwei Benzolkerne, deren einer nur Hydroxyl enthält, so wird hauptsächlich darin das Halogen aufgenommen: $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_2\,(OH)_2$ giebt $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6HBr\,(OH)_2$ (J. B. 1874, 485), $C_6H_4\,(CO\,.\,C_6H_4\,.\,OH)_2$ giebt $C_6H_4\,(CO\,.\,C_6H_2Br_2\,.\,OH)_2$ (J. B. 1876, 432) u. s. w.

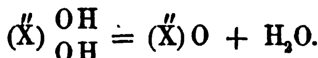
So weit die indirecte **Wirkung des Sauerstoffs**. **Direct** äussert sie sich in zwei Richtungen: einmal in dadurch veranlassten **Umwandlungen im Molekül selbst**, sodann in der Fähigkeit, mit anderen Molekülen in Wechselwirkung zu treten. Zwei Punkte seien hierbei in erster Hinsicht berührt:

1. Die Einwirkung von neben einander vorhandenem Hydroxyl und Halogen:



$$(\overset{''}{X})\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = (\overset{''}{X})O + HCl.$$

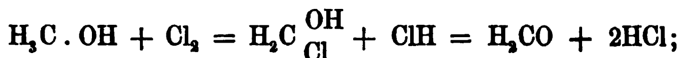
2. Die Einwirkung von neben einander vorhandenen Hydroxylgruppen:



$$(\overset{''}{X})\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = (\overset{''}{X})O + H_2O.$$

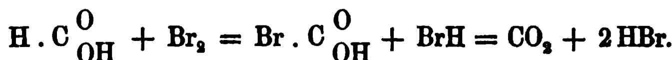
1. *Halogene und Hydroxyl führen, wenn sie an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, fast ausnahmslos eine Umwandlung herbei*, welche durch die erste der obigen Gleichungen ausgedrückt ist. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit eines derartigen Zusammenfallens soll hierauf specieller eingegangen werden.

a. Vergebens hat man bislang versucht, in Hydroxyl enthaltenden Verbindungen an den die genannte Gruppe tragenden Kohlenstoff Halogene zu binden. Im einfachsten Falle, beim Methylalkohol (Theil I, S. 108, 111), lässt die Einwirkung von Chlor und Brom sich auf zwei nach einander vor sich gehende Reactionen zurückführen:



$$H_3C.OH + Cl_2 = H_2C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + ClH = H_2CO + 2HCl;$$

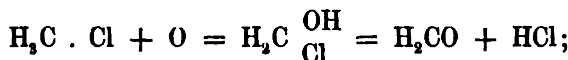
dasselbe findet mit der Ameisensäure statt (B. B. XI, 245):



$$H.C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + Br_2 = Br.C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + BrH = CO_2 + 2HBr.$$

In weniger einfachen Hydroxylderivaten (S. 113), deren an genannte Gruppe gebundener Kohlenstoff noch Wasserstoff trägt, ersetzt das einwirkende Halogen mit Vorliebe diesen Wasserstoff, führt dann jedoch sofort zu einer Umwandlung im obigen Sinne; so giebt Aethylalkohol Aldehyd u. s. w., Isopropylalkohol Tetrabromaceton (CBr_3COCH_2Br, J. B. 1874, 582), Dichlorhydrin Bromchloraceton ($CBr_2Cl.CO.CH_2Cl$, J. B. 1869, 379; 1870, 483; 1873, 324; B. B. XII, 2148), Glycolsäure Glyoxalsäure (J. B. 1868, 525; 1877, 695), Aethylidenmilchsäure Brompyrotraubensäure ($CBr_3.CO.CO_2H$, J. B. 1874, 582) u. s. w.

b. Vergebens hat man ferner bisher versucht, in Halogen enthaltenden Verbindungen an den genanntes Element tragenden Kohlenstoff Hydroxyl zu binden; die Oxydation lässt sich beim Chlormethyl unbedingt auf zwei nach einander vor sich gehende Reactionen zurückführen:

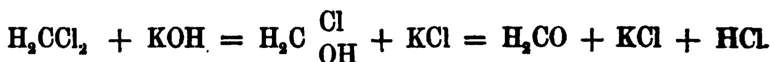


$$H_3C.Cl + O = H_2C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = H_2CO + HCl;$$

dasselbe findet mit Chlormethylen und Chloroform statt (Theil I, S. 159).

In weniger einfachen Halogenderivaten scheint Oxydation auch am halogentragenden Kohlenstoff anzugreifen, und die Art des Endproducts ist ebenfalls auf zwei nach einander vor sich gehende Wirkungen zurückführbar (wiewohl auch in anderer Weise erklärlich, S. 62).

c. Ebenso vergebens wurde noch ein dritter Weg eingeschlagen zur Bindung des Hydroxyls an den halogentragenden Kohlenstoff, und zwar durch Versuche, von zwei an einunddenselben Kohlenstoff gebundenen Halogenatomen eins in Hydroxyl zu verwandeln; im einfachsten Falle, beim Chlormethylen, lässt sich die Einwirkung eines Hydroxyl- statt Halogen-einführenden Mittels auf zwei nach einander vor sich gehende Reactionen zurückführen:



$$H_2CCl_2 + KOH = H_2C\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + KCl = H_2CO + KCl + HCl.$$

Gleiches gilt für Kohlenoxychlorid; specielle Versuche in dieser Richtung wurden mit ähnlichem Erfolge gemacht beim Aethylidenchlorid (J. B. 1871, 393), und bei der Bibromessigsäure (J. B. 1877, 695).

d. Eine letzte Versuchsreihe wählte den doppeltgebundenen Sauerstoff zum Ausgang, und bezweckte das Addiren von Salzsäure an Verbindungen, welche denselben enthalten; vergeblich waren diese Versuche beim Aethylaldehyd (J. B. 1875, 470) und Benzaldehyd (J. B. 1870, 700); auch beim Methylaldehyd, Aceton u. s. w., bei denen öfters die Gelegenheit geboten schien, ein derartiges Additionsproduct zu erhalten, blieb dasselbe aus.

Demnach führt das gleichzeitige Auftreten von Hydroxyl und Halogenen an demselben Kohlenstoffatom wenigstens zu grosser Zersetzungsfähigkeit; man würde sogar an Nichtexistenz denken, wenn nicht hier und da Andeutungen des Gegentheils vorlägen: so wurde bei Einwirkung von Brom auf Aethylidenmilchsäure ein Körper von der Formel $C_3H_4Br_2O_3$ erhalten,

welcher sich vielleicht als $CH_2Br . C \begin{smallmatrix} Br \\ OH \end{smallmatrix} . CO_2H$ betrachten lässt und damit im Einklang allmählich in HBr und $CH_2Br . CO . CO_2H$ zerfällt (J. B. 1868, 530); so gaben auch Ameisensäure und Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff Additionsproducte, die, ebenfalls leicht zersetzbar, vielleicht dieselbe Vereinigung von Halogen und Hydroxyl enthalten (B. B. XI, 245).

Wichtig ist es, hier zu bemerken, dass zahllose Körper existiren, bei denen Hydroxyl und Halogene zwar nebeneinander im Molekül, jedoch nicht an einunddemselben Kohlenstoffatom sich vorfinden (Chlorhydrin, Chloressigsäure u. s. w.) und dass dann die Halogenwasserstoffabspaltung erst durch Alkalien bewirkbar ist.

2. **Zwei Hydroxylgruppen führen, wenn sie an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, sehr oft eine Umwandlung herbei**, welche in der zweiten der obigen Gleichungen (S. 114) ausgedrückt ist. Die Anwendung der verschiedenen Methoden zur Hydroxyleinführung ergiebt in diesen Fällen regelmässige Abweichungen, welche am einfachsten in einem nachherigen Zusammenfallen der Hydroxylgruppen ihre Erklärung finden. Tritt diese Wasserabspaltung nicht sofort ein, so findet sie beim Erwärmen statt; bis jetzt ist kein Körper, welcher zwei an denselben Kohlenstoff gebundene Hydroxylgruppen enthält, in Dampfform existenzfähig. In diesem Falle ist der durch Wasserabspaltung entstandene Körper bei gewöhnlicher Temperatur fähig, das Wasser wieder aufzunehmen, und diese Fähigkeit bildet sogar die schärfste Prüfung auf die Möglichkeit des Zusammenauftretens zweier Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoff; es sei daher nur angegeben, was auf letzterem Wege gefunden wurde:

a. Bei den **Aldehyden** zeigt sich die Fähigkeit zur Verbindung mit Wasser, wenn dieselben gechlort oder gebromt sind, so bei $CH_2Cl . COH$ (J. B. 1870, 601), $CHCl_2 . COH$ (J. B. 1868, 480), $CCl_3 . COH$ und $CBr_3 . COH$; so beim Butylchloral ($CH_3 . CHCl . CCl_2 . COH$, J. B. 1870, 601) und einem

daraus entstandenen Bromderivat (J. B. 1875, 446); jedoch zeigt auch die Wärmeentwicklung beim Zusammenbringen von Aldehyd und Wasser etwas Aehnliches (J. B. 1871, 87).

b. Bei den Ketonen zeigt sich das gleiche Verhalten, so bei $CCl_3 . CO . CH_3$, $CCl_3 . CO . CH_2Cl$ (J. B. 1875, 487) und $CBr_2Cl . CO . CH_2Cl$ (J. B. 1869, 379; 1870, 483; 1873, 324; B. B. XII, 2148).

c. Bei den Säuren äussert sich diese Fähigkeit vielleicht in der Bildung von Hydraten, wie bei der Ameisensäure (Theil I, S. 130—133), Essigsäure, Oxalsäure u. s. w.; bei einigen Aldehyd- (Glyoxalsäure) und Ketonsäuren (Mesoxalsäure) findet sich dieselbe Fähigkeit wieder. Wichtig ist es ferner, hier zu bemerken, dass zahllose Körper existiren, in denen mehrere Hydroxylgruppen neben einander im Molekül, jedoch nicht an einunddemselben Kohlenstoffatom sich vorfinden, denen eine sehr grosse Stabilität, auch in Dampfform, zukommt.

Die zweite Richtung, in welcher der Sauerstoff seine directe Wirkung äussert, tritt hervor in einer Reihe von Umwandlungen, zu denen er das Molekül, anderen gegenüber, befähigt, indem er seine chemischen Eigenschaften in die Verbindung mit hinein bringt, so dass Bindungsänderungen an ihm vorgehen können unter denselben Erscheinungen (Wärmeentwicklung, Geschwindigkeit), wie in seinen einfachsten Verbindungen. Zum Studium dieses Verhaltens lohnt sich die Sauerstoff-Kohlenstoffbindung weniger, weil sie (wie in den einfachsten Verbindungen, Kohlenoxyd u. s. w.) einen zu stabilen Charakter hat; ein Hauptinteresse gewährt vielmehr die Bindung von Sauerstoff an andere Elemente, als deren Ausgangspunkt die Hydroxylgruppe gewählt werden soll.

In thermischer Hinsicht ergiebt sich dann, dass die Verdrängung des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle (M):



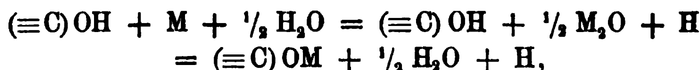
$$(\equiv C)\,OH + M = (\equiv C)\,OM + H \quad \ldots\ldots (1)$$

derselben Reihe folgt, wie die Verdrängung des an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffs im Wasser:



$$\tfrac{1}{2}\,H_2O + M = \tfrac{1}{2}\,M_2O + H.$$

Es erhellt dies sofort, wenn an die Stelle des durch die Gleichung (1) ausgedrückten Vorgangs zwei andere gesetzt werden, die zusammen Gleiches bewirken:



$$(\equiv C)OH + M + \tfrac{1}{2}\,H_2O = (\equiv C)OH + \tfrac{1}{2}\,M_2O + H$$
$$= (\equiv C)OM + \tfrac{1}{2}\,H_2O + H,$$

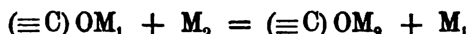
wodurch sich die in Rede stehende Wärmeentwicklung als die Summe zweier anderen herausstellt, deren eine die Wasserzersetzung durch das Metall, deren zweite die Wirkung des so erhaltenen Oxyds auf die Hydroxylverbindung begleitet:



$$\{(\equiv C)OH + M\} = \{\tfrac{1}{2}\,H_2O + M\} + \{\tfrac{1}{2}\,M_2O + (\equiv C)OH\}.$$

Da Abnahme der ersteren Wärmemenge immer von Abnahme oder Gleichheit der letzteren (Neutralisationswärme der Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Kohlensäure; Wärmeentwicklung bei Zusammenbringen von Alkalien und Alkoholen) begleitet wird, so ist obiger Satz erwiesen.

Eine wichtige Folge davon ist, dass auch die gegenseitige Verdrängung der Metalle am Sauerstoff der Hydroxylgruppe:



$$(\equiv C)OM_1 + M_2 = (\equiv C)OM_2 + M_1$$

thermisch dasselbe Zeichen und thatsächlich denselben Verlauf hat, wie die am Sauerstoff selbst:



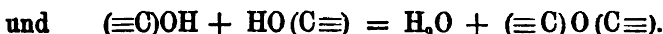
$$\tfrac{1}{2}\,O(M_1)_2 + M_2 = \tfrac{1}{2}\,O(M_2)_2 + M_1.$$

Auch in der gegenseitigen Verdrängung der Halogene am Sauerstoff der Hydroxylgruppe zeigt sich, wiewohl die thermischen Angaben fehlen, dasselbe Verhalten: Jod verdrängt z. B. das Chlor aus essigsaurem Chlor, wie aus den einfachen Verbindungen, worin Chlor an Sauerstoff gebunden ist.

Eine dritte Reihe von Vorgängen, bei welcher die directe Wirkung des Sauerstoffs sich äussert, ist eine Vereinigung der oben angeführten, und besteht wie jene im Zusammenfallen einer Hydroxylgruppe entweder mit einem Halogen unter Halogenwasserstoffabspaltung, oder mit einer anderen Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung; sie ist aber der letzteren von obigen Wirkungen insoweit gleichzustellen, als es sich hier um eine gegenseitige Einwirkung mehrerer Moleküle handelt, welche sich ausdrücken lässt durch die Gleichungen:



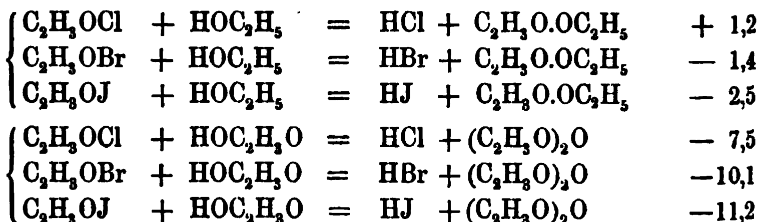
$$(\equiv C)Cl + HO(C\equiv) = HCl + (\equiv C)O(C\equiv)$$



und $$(\equiv C)OH + HO(C\equiv) = H_2O + (\equiv C)O(C\equiv).$$

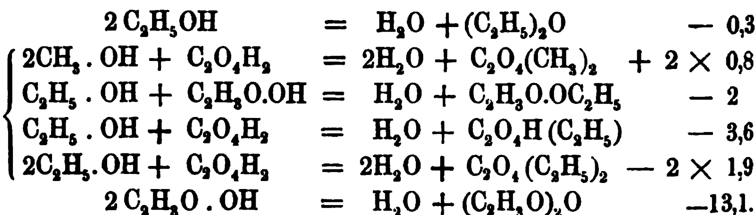
Es gilt hier also Bildung (und Umwandlung) von Aethern, Estern und Säureanhydriden aus Chloriden, Alkoholen und Säuren; es seien die thermischen Angaben diesbezüglich vorangestellt:

A.



C_2H_3OCl	$+ HOC_2H_5$	$=$	$HCl + C_2H_3O.OC_2H_5$	$+ 1,2$
C_2H_3OBr	$+ HOC_2H_5$	$=$	$HBr + C_2H_3O.OC_2H_5$	$- 1,4$
C_2H_3OJ	$+ HOC_2H_5$	$=$	$HJ + C_2H_3O.OC_2H_5$	$- 2,5$
C_2H_3OCl	$+ HOC_2H_3O$	$=$	$HCl + (C_2H_3O)_2O$	$- 7,5$
C_2H_3OBr	$+ HOC_2H_3O$	$=$	$HBr + (C_2H_3O)_2O$	$-10,1$
C_2H_3OJ	$+ HOC_2H_3O$	$=$	$HJ + (C_2H_3O)_2O$	$-11,2$

B.



$2\,C_2H_5OH$	$=$	$H_2O + (C_2H_5)_2O$	$- 0,3$
$2CH_3.OH + C_2O_4H_2$	$=$	$2H_2O + C_2O_4(CH_3)_2$	$+ 2 \times 0,8$
$C_2H_5.OH + C_2H_3O.OH$	$=$	$H_2O + C_2H_3O.OC_2H_5$	$- 2$
$C_2H_5.OH + C_2O_4H_2$	$=$	$H_2O + C_2O_4H(C_2H_5)$	$- 3,6$
$2C_2H_5.OH + C_2O_4H_2$	$=$	$2H_2O + C_2O_4(C_2H_5)_2$	$- 2 \times 1,9$
$2\,C_2H_3O.OH$	$=$	$H_2O + (C_2H_3O)_2O$	$-13,1.$

In den Reactionen, welche von dem Auftreten einer Halogenwasserstoffsäure begleitet sind (A), spielt in thermischer Hinsicht diese Säure eine bedeutende Rolle, indem ihre Aufnahme durch die einwirkenden und gebildeten Körper eine

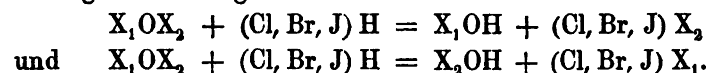
auf Nebenreactionen hinweisende Wärmeentwicklung bedingt, deren Grösse die Umkehrung der obigen Zeichen, wo dieselben negativ sind, bewirken kann:

So giebt Salzsäure in Alkohol für HCl bis 17,35, in Essigsäure bis 7,1 und in essigsaurem Aethyl bis 11,84 Calorien (S. C. XXXI, 350).

Die betrachteten Umwandlungen sind demgemäss ausführbare Reactionen, jedoch öfters begrenzt durch die gleichzeitige Möglichkeit der entgegengesetzten Umwandlung: Essigsäureanhydrid giebt z. B. mit Salzsäure theilweise Chloracetyl und Essigsäure, während beim Ausgehen von letzteren Körpern theilweise Bildungen von ersteren erfolgen. Wie obige Tabelle voraussehen lässt, wird diese Rückwirkung da, wo Jodwasserstoff auftritt, am kräftigsten, und demgemäss die entgegengesetzte Reaction durch diese Säure am leichtesten bewirkbar sein.

Ueber die Leichtigkeit, mit welcher diese Umwandlungen bei verschiedenen Körpern vor sich gehen, werden nachher einige Betrachtungen folgen, hier nur ein Wort über die Art der entstandenen Producte bei Aether-, Ester- und Anhydridzersetzung durch Halogenwasserstoffsäuren.

Entspricht die zersetzte Verbindung der allgemeinen Formel $(X)_2O$, wie Aethyloxyd, Essigsäureanhydrid, so ist nur eine Umwandlungsart möglich; ist dieselbe jedoch aus zwei ungleichen an Sauerstoff gebundenen Stücken zusammengesetzt, so liegen zwei Möglichkeiten vor:

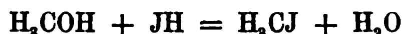


$$X_1OX_2 + (Cl, Br, J)H = X_1OH + (Cl, Br, J)X_2$$

und $$X_1OX_2 + (Cl, Br, J)H = X_2OH + (Cl, Br, J)X_1.$$

Ist der Körper ein Ester, also das eine der genannten Stücke (X) sauerstoffhaltig, das andere sauerstofffrei, so ist entsprechend der an mehreren Stellen betonten Zunahme (S. 87) der Fähigkeit zur Bindung an Sauerstoff durch Oxydation zu erwarten, dass letzterer bei der Spaltung am sauerstoffhaltigen Stück zurückbleibt; wirklich giebt auch essigsaures Aethyl bei Zersetzung durch Salzsäure Chloräthyl und Essigsäure, nicht Chloracetyl und Alkohol u. s. w.

Ist der Körper ein gemischter Aether, so lassen sich Vorhersagungen über die Art der Zersetzung nur machen auf Grund einer Kenntniss der Geschwindigkeit, womit die bezüglichen Alkohole von Halogenwasserstoffsäuren angegriffen werden. Findet z. B. die Einwirkung:



$$H_3COH + JH = H_3CJ + H_2O$$

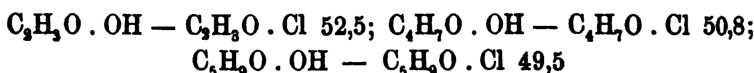
unter ähnlichen Umständen mit grösserer Geschwindigkeit statt, als die entsprechende beim Aethylalkohol, so ist die Spaltung von Methyläthyloxyd folgenderweise zu erwarten:



$$H_3COC_2H_5 + JH = H_3CJ + HOC_2H_5.$$

Die Tabelle S. 90 und daraus gezogene Schlüsse machen es wahrscheinlich, dass die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Alkohole mit kleinstem Molekül am schnellsten vor sich geht, und demnach die Spaltung der gemischten Aether zwischen Sauerstoff und kleinstem Radical stattfindet, wie beim Methylpropyl- und beim Aethylamyläther (J. B. 1875, 250).

Bezüglich gemischter Säureanhydride lässt sich, bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff wenigstens, auf Grund folgender thermischer Angaben:



$$C_2H_3O\,.\,OH - C_2H_3O\,.\,Cl\ 52{,}5;\ C_4H_7O\,.\,OH - C_4H_7O\,.\,Cl\ 50{,}8;$$
$$C_5H_9O\,.\,OH - C_5H_9O\,.\,Cl\ 49{,}5$$

erwarten, dass hierbei das kleinste Radical an Hydroxyl gebunden hervortreten wird.

Schliesslich sei über diese Reactionen, falls sie Bildung von Aethern, Estern und Säureanhydriden bezwecken, im Allgemeinen bemerkt, dass, wenn statt der Hydroxylverbindung ein entsprechendes Metallderivat genommen wird, die Wärmebildung steigt, und zwar um die Differenz der Neutralisationswärmen vom Oxyd des betreffenden Metalls mit Salzsäure (Brom- oder Jodwasserstoff) und mit der Hydroxylverbindung. Dadurch werden sämmtliche Zeichen obiger Wärmeentwicklungen positiv, sämmtliche Reactionen ausführbar und unbegrenzt, weil Salzsäure c. s. jetzt keine Rolle spielt.

In den Reactionen, welche von dem Auftreten des Wassers begleitet sind (B), spielen auch Nebenreactionen eine Rolle, deren thermischer Werth das in den meisten Fällen negative Zeichen der obigen Zahlen umzukehren vermag:

So giebt Aethylalkohol bei Aufnahme in Wasser für C_2H_6O bis 2,6, Essigäther für $C_4H_8O_2$ 3,1 Calorien (S. C. XXXI, 351).

Diese Umwandlungen sind demgemäss zum Theil ausführbare Reactionen, jedoch ebenfalls begrenzt durch gleichzeitige Möglichkeit der entgegengesetzten Umwandlung. Da in dieser Hinsicht Zahlen vorliegen, und zwar für die Einwirkung von Alkohol auf Säure und von Wasser auf Ester, so sei eine derartige Grenzreaction hier näher erörtert.

Guldberg und Waage haben die Versuchsresultate verglichen mit Rechnungsergebnissen, welche sich auf Anwendung der Theil I, S. 10 angeführten Einwirkungsformel gründen:

$$\frac{d \, . \, C}{d \, . \, t} = c \, \frac{PQ}{V}.$$

Darin $\frac{d \, . \, C}{d \, . \, t}$ die Geschwindigkeit der Einwirkung, P und Q die Zahl der im Volum V anwesenden einwirkenden Moleküle.

Beim Ausgehen von einer in Molekülen ausgedrückten Alkohol- und Säure- (p und q), Wasser- und Estermenge (r und s) sei nach einer gewissen Zeit eine gewisse Molekülzahl (x) der beiden ersteren durch Umwandlung in gleiche Mengen der beiden letzteren verschwunden; ist zu dieser Zeit das Gesammtvolum V, so findet einerseits Esterbildung statt mit einer Geschwindigkeit:

$$\frac{d \, . \, x_1}{d \, . \, t} = c_1 \, (p - x) \, (q - x) \, \frac{1}{V},$$

anderseits Esterumwandlung mit einer Geschwindigkeit:

$$\frac{d \, . \, x_2}{d \, . \, t} = c_2 \, (r + x) \, (s + x) \, \frac{1}{V};$$

somit ist die Bildung im Ganzen:

$$\frac{d \, . \, x}{d \, . \, t} = \frac{d \, . \, x_1}{d \, . \, t} - \frac{d \, . \, x_2}{d \, . \, t} = c_1 \, (p - x)(q - x) \, \frac{1}{V} - c_2 \, (r + x)(s + x) \frac{1}{V} \quad (1)$$

Daraus ergiebt sich:

1. Als Grenzgrösse (G) der Esterbildung der Werth für x, falls $\frac{d \cdot x}{d \cdot t} = 0$:

$$c_1 (p - G)(q - G) = c_2 (r + G)(s + G),$$

woraus:

$$G = \frac{c_1 (p + q) + c_2 (r + s)}{2 (c_1 - c_2)}$$

$$\mp \sqrt{\left(\frac{c_1 (p + q) + c_2 (r + s)}{2 (c_1 - c_2)}\right)^2 - \frac{c_1 p q - c_2 r s}{c_1 - c_2}} \quad \ldots . (2)$$

2. Als Reactionsverlauf, falls angenommen wird, dass während der Einwirkung das Volum gleich bleibt (was bei der ziemlichen Gleichheit der Summen von den Alkohol- und Säure- mit den Ester- und Wassermolekularvolumen ungefähr richtig ist):

$$\frac{1}{\sqrt{a^2 - 4b}} \, l \cdot \frac{(2x + a - \sqrt{a^2 - 4b})}{(2x + a + \sqrt{a^2 - 4b})} = (c_1 - c_2) \frac{t}{V} + K,$$

und (da für $t = 0$ auch $x = o$) $K = \frac{1}{\sqrt{a^2 - 4b}} \, l \cdot \frac{a - \sqrt{a^2 - 4b}}{a + \sqrt{a^2 - 4b}}$

also:

$$\frac{1}{\sqrt{a^2 - 4b}} \, l \cdot \frac{(2x + a - \sqrt{a^2 - 4b})(a + \sqrt{a^2 - 4b})}{(2x + a + \sqrt{a^2 - 4b})(a - \sqrt{a^2 - 4b})}$$

$$= (c_1 - c_2) \frac{t}{V} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (3)$$

$\left(\text{darin ist } a = - \frac{c_1 (p + q) + c_2 (r + s)}{c_1 - c_2} \text{ und } b = \frac{c_1 p q - c_2 r s}{c_1 - c_2}\right)$.

3. Eine einfache Gestalt nimmt die Gleichung für den Reactionsverlauf an, wenn darin der Grenzwerth G eingeführt wird:

$$\frac{1}{a + 2G} \, l \cdot \frac{(G + x + a) G}{(G - x)(G + a)} = (c_2 - c_1) \frac{1}{V} \quad \ldots (4)$$

Es sei über diese Gleichungen zuerst eine Bemerkung allgemeiner Art vorausgeschickt.

Der Grenzwerth (G) ändert sich nicht, wenn p und q oder r und s unter sich verwechselt werden, was darauf hinweist, dass nach obiger Grenzgleichung (2) Alkohol und Säure, Wasser und Ester pro Molekül unter sich gleich auf die Esterbildung wirken.

Sodann werde bezüglich des Zusammenhangs von Versuchs- und Rechnungsresultat (A. P. (3) LXV, 385; LXVI, 5; LXVIII, 225; B. B. X, 669) Folgendes angeführt:

Für Aethylalkohol und Essigsäure ist (ziemlich von Temperatur und Volum unabhängig) die Grenze, wenn von beiden gleiche Molekülmengen (1) ohne Wasser und Ester zusammengebracht werden, $^2/_3$; daraus ergiebt sich:

$$c_1 = 4\ c_2,$$

und somit für (2) die einfachere Gestalt:

$$G = {}^1/_6\left(4(p+q)+r+s-\sqrt{\{4(p+q)+r+s\}^2-12(4pq+rs)}\right).$$

Die hieraus berechneten Grössen von G, falls p und q, r und s andere Werthe haben, zeigen mit dem Versuchsergebnisse grosse Uebereinstimmung; jedoch sind die Abweichungen so regelmässig, dass sie auf bestimmte Störungen hinweisen, worauf hier eingegangen sei.

Scharf sprechen sie sich im Reactionsverlauf aus. Falls gleiche Molekülzahlen Aethylalkohol und Essigsäure zum Ausgang gewählt werden, ohne Zusatz von Wasser oder Ester, so wird die Gleichung (4), indem $a = -\frac{8}{3}$: $\quad 1 . \frac{2-x}{2-3x} = \frac{4c_2}{V}t.$

Zur Prüfung sei $\frac{4c_2}{V} = \frac{1}{t}\ 1 . \frac{2-x}{2-3x}$, welcher Werth constant sein muss, berechnet:

t	x	$\frac{4c_2}{V} = \frac{1}{t}\ 1 . \frac{2-x}{2-3x}$	x für $\frac{4c_2}{V} = 0{,}00275$	x für $\frac{4c_2}{V} = 0{,}0025$
10	0,087	0,00412	0,060	(0,054)
19	0,121	0,00314	0,107	(0,098)
41	0,2	0,00265	0,201	0,190

t	x	$\frac{4c_2}{V} = \frac{1}{t}\, l \,.\, \frac{2-x}{2-3x}$	x für $\frac{4c_2}{V} = 0{,}00275$	x für $\frac{4c_2}{V} = 0{,}0025$
64	0,25	0,00237	0,286	0,267
103	0,345	0,00223	0,386	0,365
137	0,421	0,00241	0,449	0,429
167	0,474	0,00252	0,492	0,472
190	0,496	0,00246	0,518	0,499

Deutlich zeigt sich das regelmässige Abnehmen von $\frac{4\,c_2}{V}$; wird aus dessen Mittelwerth (0,00275) x berechnet, so findet sich dieselbe Abweichung wieder im regelmässigen Abnehmen der Unterschiede mit den gefundenen Zahlen, und zwar in dem Sinne, dass die Esterbildung anfangs zu schnell stattfindet, und erst nachher dem durch die Gleichung ausgedrückten Verlaufe nahe kommt. Werden dann auch die zwei ersten Werthe von x vernachlässigt, und der Mittelwerth von $\frac{4\,c_2}{V}$ dem entsprechend zu 0,0025 angenommen, so ist die Uebereinstimmung ziemlich scharf. Wahrscheinlich ist diese Beschleunigung im Anfang der wasserentziehenden Wirkung des Alkohols zuzuschreiben, und demgemäss beim Amylalkohol weniger hervortretend (wenn derselbe auf Essigsäure im Molekularverhältniss einwirkt):

t	x	$\frac{1}{t}\, l \,.\, \frac{1{,}88-x}{1{,}88-2{,}75x}$ (aus Gleichung 4, indem $G = 0{,}682$ und $a = 2{,}559$).
22	0,126	0,00266
72	0,372	0,00342
128	0,45	0,00272
154	0,476	0,00255
277	0,555	0,00208

Hierneben stellt sich jedoch die nothwendig auf die Geschwindigkeit der Reaction ändernd wirkende Zusammensetzungsverschiedenheit der Flüssigkeit, und demgemäss entspricht bei Anwendung überschüssiger Essigsäure (doppelter

Menge), wodurch die Flüssigkeit während der Reaction eine kleinere Zusammensetzungsänderung erfährt, dem Vorgange die Gleichung besser:

t	x	$\frac{1}{t} \, l \, . \frac{2,99-x}{2,99-3,48x}$
10	0,078	0,00299
19	0,134	0,00283
41	0,246	0,00267
64	0,314	0,00234
103	0,45	0,00244
137	0,537	0,00249
167	0,618	0,00271
190	0,64	0,00258

(aus Gleichung 4, indem G = 0,858 und a = — 3,847).

Aehnliche Störungen findet man in den Grenzwerthen wieder, und sie sind nur zu umgehen bei Berücksichtigung der Bedingungen, wofür die Grundgleichung (Theil I, S. 10) aufgestellt wurde. Es seien dieselben hier näher erörtert:

Die Grundgleichung stützt sich wesentlich auf zwei Voraussetzungen:

1. Die Zahl des Zusammentreffens findet ihren Ausdruck in $c \frac{PQ}{V}$.
2. Die Häufigkeit der Einwirkungen ist daran proportional.

Temperaturgleichheit vorausgesetzt, ist erteres nur für den ideellen Gaszustand vollkommen richtig, wobei weder Molekülvolum, noch Molekulattraction in Betracht kommen; in Gemischen, von denen oben die Rede war, muss das Molekularvolum eine bedeutende Rolle spielen, welche nur dann in den Gleichungen vernachlässigt werden darf, wenn in sehr verdünnten Lösungen eines unwirksamen Körpers gearbeitet wird, und demzufolge das Volum des wirksamen Theils dem Gesammtvolum gegenüber verschwindend klein ist. Die Molekularattraction äussert sich theilweise in der Aenderung, welche die fortschreitende Bewegung eines Flüssigkeitsmoleküls in verschiedenen Flüssigkeitsumgebungen erfährt, und welche sich

u. A. in einer Aenderung der Diffusionsgeschwindigkeit kundgiebt; dies muss unbedingt auf die Häufigkeit des Zusammentreffens wirken, welche in Gasen mit der Bewegungsgeschwindigkeit steigt. Aus diesem Grunde wird nur dann ein zusammengehöriges System von Grenzwerthen erreichbar sein, wenn in sehr verdünnten Lösungen eines und desselben unwirksamen Körpers operirt wird. Nur dann kann auch der Reactionsgang der Gleichung entsprechen.

Proportionalität von Zahl des Zusammentreffens und Häufigkeit der Einwirkungen ist nur da zu erwarten, wo die Umstände des Zusammentreffens dieselben sind, was sich darin äussert, dass die Wärmetönung der Umwandlung sich gleich bleibt; auch diese Voraussetzung ist nur bei Anwendung eines Lösungsmittels zu verwirklichen.

Nebenreactionen, die einzig störende Wirkung (hauptsächlich nur zwischen Wasser und Alkohol zu berücksichtigen), werden dann als durch Dissociation begrenzte Vorgänge im grösseren Volum wohl ganz in den Hintergrund zurücktreten. Gänzliches Zusammenfallen von Beobachtung und Berechnung ist somit in verdünnten Lösungen, von Aceton z. B. zu erwarten.

Soweit die Esterbildung im Allgemeinen; zum Vergleich der verschiedenen Alkohole und Säuren seien aus Menschutkin's Arbeit (A. C. 195, p. 334; 197, p. 193; B. B. XII, 2169) die Zahlen entnommen für die gebildete Estermenge beim Zusammenbringen im Molekularverhältniss, nach einer Stunde (der s. g. absoluten Anfangsgeschwindigkeit) und im Maximum (Grenze) bei 153—154°:

A. Vergleichung der Alkohole (die Säure ist Essigsäure):

		Nach einer Stunde.	Im Ganzen.
I.	Methylalkohol	55,59 %	69,59 %
IIa.	Aethylalkohol	46,95 „	66,57 „
IIb.	Propylalkohol	46,92 „	66,85 „
	Butylalkohol	46,85 „	67,30 „

		Nach einer Stunde.	Im Ganzen (100°).
	Octylalkohol	46,59 %	72,34 %
	Cetyl- „	—	80,39 „
II. c.	Isobutyl- „	44,36 „	67,38 „
	Allyl- „	35,72 „	59,41 „
II. d.	Benzyl- „	38,64 „	60,75 „
III. a.	Dimethylcarbinol	26,53 „	60,52 „
III. b.	Methyläthylalkohol	22,36 „	59,28 „
	Methylhexyl- „	21,19 „	62,03 „
III. c.	Methylisopropylalkohol	18,95 „	59,31 „
	Diäthyl- „	16,93 „	58,66 „
	Diallyl- „	10,31 „	50,12 „
III. d.	Aethylvinyl- „	14,85 „	52,25 „
IV. a.	Trimethyl- „	1,43 „	—
IV. b.	Dimethyläthyl- „	0,81 „	—
	Dimethylpropyl- „	2,15 „	—
	Dimethylallyl- „	3,08 „	7,26 „
IV. c.	Methyldiäthyl- „	1,04 „	—
	Dimethylisopropylalkohol	0,86 „	—
	Methyldiallyl- „	0 „	5,36 „
IV. d.	Diäthylallyl- „	0 „	4,72 „
	Dipropylallyl- „	0 „	0,46 „
	Propyldiallyl- „	0 „	3,10 „
IV. e.	Phenol	1,45 „	8,64 „
	Parakresol	1,4 „	9,56 „
	Thymol	0,52 „	9,46 „
	α-Naphtol	0 „	6,16 „

B. Vergleichung der Säuren (der Alkohol ist Isobutylalkohol):

		Nach einer Stunde.	Im Ganzen (100°).
I.	Ameisensäure	61,69 %	64,23 %
II.	Essigsäure	44,36 „	67,38 „
III.	Propionsäure	41,18 „	68,70 „
	Buttersäure	33,25 „	69,52 „
	Capronsäure (norm.)	33,08 „	69,81 „

		Nach einer Stunde.	Im Ganzen (100°).
	Octylsäure (norm.)	30,86 %	70,87 %
IV.	Isobuttersäure	29,03 „	69,51 „
	Methyläthylessigsäure	21,50 „	73,73 „
V.	Trimethylessigsäure	8,28 „	72,65 „
	Dimethyläthylessigsäure	3,45 „	74,15 „

B. Vergleichung der Säuren (der Alkohol ist Aethylalkohol):

		Nach einer Stunde.	Im Ganzen (100°).
II.	Essigsäure	46,95 %	66,57 %
III.	Buttersäure	36 „	68,77 „
	Capronsäure (norm.)	34,62 „	69,80 „
V.	Dimethyläthylessigsäure	5,43 „	73,88 „

Wirkung von Wasserstoff auf die Hydroxylgruppe. Einige Bemerkungen über diese Zahlen und über den Charakter der Hydroxylgruppe im Allgemeinen seien hier angeführt:

Wie bei Chlor- und Bromverbindungen (S. 27—29, 42) die Anwesenheit der genannten Elemente einen bestimmten Einfluss ausübte, messbar in der Aenderung der Siedepunktszunahme beim Eintreten eines Halogens an die Stelle von Wasserstoff, so übt in Hydroxylderivaten Wasserstoff einen Einfluss aus, messbar in der Geschwindigkeit der Esterbildung.

Sind an den hydroxyltragenden Kohlenstoff drei Wasserstoffatome gebunden (A. I. Methylalkohol), so sind nach einer Stunde 55,59 % der Verbindung in Essigester verwandelt, welche Zahl bei Bindung an zwei Wasserstoffatome (A. II. Primäre Alkohole) auf im Mittel 43,72 %, an ein Wasserstoffatom (A. III. Secundäre Alkohole) auf im Mittel 18,76 %, und ohne Bindung an Wasserstoff (A. IV. Tertiäre Alkohole) auf im Mittel 0,98 % zurückläuft.

Ist an den hydroxyltragenden Kohlenstoff nebst doppelt gebundenem Sauerstoff ein Wasserstoffatom gebunden (B. I. Ameisensäure), so sind nach einer Stunde 61,69 % in Isobutylester verwandelt, welche Zahl ohne Bindung an Wasserstoff (andere Säuren) auf im Mittel 27,22 % sinkt.

Wie der oben angeführte Einfluss des Chlors und Broms sich auch noch in einiger Entfernung, jedoch abgeschwächt, dort geltend machte, so auch derjenige des Wasserstoffs hier; und diese Uebereinstimmung tritt klar hervor in einer Tabelle, ganz derjenigen auf S. 27 entsprechend, worin die Zahlen das Mittel der s. g. Esterbildungsgeschwindigkeit angeben:

Gruppe, welche OH trägt	Zahl der durch die direct gebundenen Kohlenstoffe getragenen Wasserstoffatome:									
	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
A. I. CH_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55,6
							a	b	c	d
II. CH_2	—	—	—	—	—	—	47	46,8	40	38,6
				a	b	c	d			
III. CH	—	—	—	26,5	21,9	15,4	14,9	—	—	—
	a	b	c	d				e		
IV. C	1,4	2	0,6	0	—	—	—	1,1	—	—
B. I. C$\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$	—	—	—	—	—	—	—		—	61,69
							II	III	IV	V
CO	—	—	—	—	—	—	44,4	34,6	25,3	5,9
							47	35,3	—	5,4

Der Einfluss des direct gebundenen Wasserstoffs zeigt sich hier im Abnehmen der Zahlen nach unten, also beim Uebergang von I nach II, III und IV und von B. I zu II—V; der Einfluss des indirect gebundenen Wasserstoffs im Abnehmen der Zahlen nach rechts, also beim Uebergang von a auf b, c, d und e im oberen Theile, von II nach III, IV und V im unteren Theile der Tabelle [1]).

---

1) Es sei bemerkt, dass die grössere Esterbildungsgeschwindigkeit beim Methylalkohol sich an die Spaltungsweise der gemischten Aether durch Jodwasserstoff (S. 122) vollkommen anschliesst.

Eine umfassendere Bedeutung gewinnt diese Betrachtung, wenn aus der Grenzgleichung:

$$c_1 (p - G) (q - G) = c_2 (r + G) (s + G),$$

also für diese Fälle:

$$c_1 (100 - G)^2 = c_2 G^2,$$

die Beziehung

$$\frac{c_2}{c_1} = \left(\frac{100}{G} - 1\right)^2$$

berechnet wird; und aus der Gleichung für den Reactionsverlauf die Grösse:

$$c_2 - c_1 = \frac{V}{(a + 2G) t} \, l \, . \, \frac{(G + x + a) G}{(G - x)(G + a)}.$$

Die dadurch erhaltenen Werthe von c_1 und c_2, d. h. die Einwirkungscoefficienten der Esterbildung und -Umwandlung, zeigen dann eine Zunahme unter Einfluss des Wasserstoffs, wie oben die s. g. Anfangsgeschwindigkeiten; die eigentlichen Geschwindigkeiten, womit diese einander gegenüberstehenden Reactionen stattfinden, werden durch Wasserstoffanwesenheit erhöht, und zwar bedeutend, wenn letzteres Element in der unmittelbaren Nähe des Angriffspunkts sich vorfindet, weniger, wenn es davon entfernt ist. (Mit Wasserstoffanwesenheit wird hier speciell dessen Auftreten statt Kohlenstoff bezeichnet.)

W i r k u n g v o n S a u e r s t o f f a u f d i e H y d r o x y l g r u p p e. Auch Sauerstoff übt auf den Charakter der Hydroxylgruppe einen sehr bedeutenden Einfluss aus; einerseits äussert sich derselbe in einer Affinitätsänderung, welche sich in den thermischen Zahlen ausspricht, anderseits in einer Aenderung der Geschwindigkeit, welche einige Reactionen erfahren. In dieser Beziehung sei Folgendes bemerkt:

Die Affinitätsänderung zeigt sich am schärfsten darin, dass die Umwandlung: $(\equiv C) OH + M = (\equiv C) OM + H$ (M = Metall) bei Anwesenheit von Sauerstoff leichter stattfindet und von grösserer Wärmeentwicklung begleitet ist, was der Ver-

bindung einen Säurecharakter mittheilt, da obiger Sauerstoffeinfluss auch die Reaction:

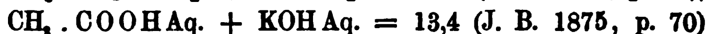


$$(\equiv C)OH + MOH = (\equiv C)OM + H_2O$$

erleichtern und eine grössere Wärmeentwicklung ergeben muss. Bekanntlich tritt dieses Ergebniss scharf hervor, wenn der hydroxyltragende Kohlenstoff selbst an Sauerstoff gebunden ist, beim Carboxyl also:



$CH_3 . CH_2OH$ Aq. + KOH Aq. = 0 (J. B. 1871, p. 83),



$CH_3 . COOH$ Aq. + KOH Aq. = 13,4 (J. B. 1875, p. 70)

u. s. w.

Wichtig ist es, dass dieselbe Wirkung des Sauerstoffs sich äussert, jedoch in geringerem Grade, wenn genanntes Element sich im Molekül in grösserer Entfernung vom hydroxyltragenden Kohlenstoff vorfindet:

1. Die mehratomigen Alkohole zeigen einen deutlicher ausgesprochenen Säurecharakter, als die entsprechenden einatomigen Derivate; solches zeigt sich in der grösseren Fähigkeit der ersteren, auf Metalloxyde oder Metalloxydhydrate einzuwirken; scharf drückt es sich ferner aus in den Wärmeerscheinungen: so bildet Glycerin ($CH_2OH . CHOH . CH_2OH$) mit Natron, beide in Lösung, bis zu 0,6 Calorien (J. B. 1871, p. 83), während der entsprechende Propylalkohol ($CH_2OH . CH_2 . CH_3$) sich wohl wie oben Aethylalkohol verhalten wird; dasselbe erhellt aus Vergleich von Mannit ($CH_2OH (CHOH)_4 CH_2OH$), welches mit Natron, Kali und Kalk bis 1,2 Calorien entwickelt, (l. c.) und Hexylalkohol ($CH_2OH (CH_2)_4 CH_3$).

Vergleichung von Pyrogallol, Resorcin und Phenol ergiebt dasselbe u. s. w.

2. Die Oxysäuren und die mehrbasischen Säuren sind einerseits stärkere Säuren als die entsprechenden einbasischen Säuren.

Die Avidität von Oxalsäure ($CO_2H . CO_2H$) ist 0,26, von Essigsäure ($CH_3 . CO_2H$) 0,03, d. h. entsprechende Mengen derselben theilen eine Base, welche jenen in der zur Neutralisation einer der Säuren nöthigen Quantität zugesetzt wird, im Verhältniss von 0,26 : 0,03 (J. B. 1870, 126).

Die Neutralisationswärmen, auf festen Zustand bezogen, sind am grössten bei den Oxysäuren: (C. r. 89, 579):

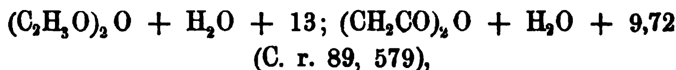
	NaOH	KOH
Essigsäure ($CH_3 . CO_2H$)	18,3	21,9
Oxalsäure $^1/_2$ ($CO_2H . CO_2H$)	26,5	29,4
Bernsteinsäure $^1/_2$ ($CO_2H . CH_2 . CH_2 . CO_2H$)	20,01	23,19
Weinsäure $^1/_2$ ($CO_2H . CHOH . CHOH . CO_2H$)	22,9	27,1

Die Citronensäure $COH . CO_2H \, (CH_2 . CO_2H)_2$ verdrängt die Essigsäure (J. B. 1875, 68) aus ihren Salzen, wird demgemäss dasselbe thun mit der Diäthylessigsäure $CH . CO_2H \, (CH_2 . CH_3)_2$ u. s. w.

Anderseits zeigen die Oxysäuren, nachdem die zur Carboxylsättigung nöthige Basenmenge zugesetzt ist, eine Wärmeentwicklung bei weiterem Basenzusatz, welche diejenige Wärme übersteigt, die bei Einwirkung derselben Base auf den der Säure entsprechenden Alkohol entwickelt wird: so zeigt milchsaures Natron ($CH_3 . CHOH . CO_2Na$) mit Natron grössere Wärmebildung, als bei Isopropylalkohol ($CH_3 . CHOH . CH_3$) zu erwarten ist, weinsaures Natron ($CO_2Na . CHOH . CHOH . CO_2Na$) mehr, als bei Butylenglycol ($CH_3 . CHOH . CHOH . CH_3$) zu erwarten ist (J. B. 1871, 77 u. 88), citronensaures Natron $(CO_2Na . CH_2)_2 \, COH . CO_2Na$ mehr, als beim Hexylalkohol $(C_2H_5)_2 \, COH . CH_3$ zu erwarten ist (J. B. 1875, 68) u. s. w.

3. Die Phenochinone sind stärkere Säuren, als die entsprechenden Phenole.

Mit dieser Zuneigung zu Metallen unter Einfluss des Sauerstoffs paart sich eine Abwendung von Säureradikalen, welche sich in der grossen Wärmebildung, womit die Umwandlung von Säureanhydriden durch Wasser begleitet ist, offenbart:



$$(C_2H_3O)_2O + H_2O + 13; \; (CH_2CO)_2O + H_2O + 9{,}72$$
(C. r. 89, 579),

während:



$$C_2H_3O . OC_2H_5 + H_2O \text{ u. s. w.} + 2.$$

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass auch dann diese Wirkung des Sauerstoffs sich offenbart, wenn genanntes Element sich im Molekül, jedoch entfernt von Hydroxyl, vorfindet. Die Aetherificationsgrenze von mehratomigen Alkoholen wird dadurch herabgedrückt; Essigsäure wird mit Glycol ($CH_2OH . CH_2OH$) im Molekularverhältnisse gemischt zu 68,8 % in Ester verwandelt, mit der entsprechenden Aethylalkoholmenge ($2 C_2H_5 . OH$) zu etwa 83 %; mit Glycerin ($CH_2OH . CH . OH . CH_2OH$) im Molekularverhältnisse zu 69,3 %, mit dem entsprechenden Propyl, Isopropylalkoholgemisch ($2 CH_3 . CH_2 . CH_2OH + CH_3 . CHOH . CH_3$) zu etwa 86 %; mit Erythrit ($CH_2OH . CHOH . CHOH . CH_2OH$) zu 69,5 %, mit dem entsprechenden Butylalkoholgemisch ($2 CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2OH + 2 CH_3 . CH_2 . CHOH . CH_3$) zu etwa 86 %. Noch stärker würde dies bei den Säurealkoholen (Oxysäuren) hervortreten; es fehlen jedoch Angaben darüber. Bei den Säuren selbst ist die Aetherifications- (Anhydridbildungs-) Grenze auf 0 reducirt.

Soweit die Affinitätsänderung durch Sauerstoff. Die indirecte Wirkung dieses Elements zeigt sich auch hier ausserdem noch durch eine Beschleunigung, welche die Reactionen erfahren, die in seiner Nähe stattfinden: typisch äussert dieselbe sich in dem Unterschiede zwischen Ester- und Aetherbildung einerseits, Ester- und Aetherzersetzung anderseits. Es sei dies beim essigsauren Aethyl und Aethyläther näher betrachtet. Bei der Bildung beider Körper kommen nur geringe Wärmewirkungen ins Spiel:



$$C_2H_3OH + HOC_2H_5 - 2 \qquad 2(C_2H_5OH) - 0,3,$$

welche durch die früher angeführten Nebenreactionen, von Alkohol auf Wasser hauptsächlich, zwar etwas abgeändert werden können, jedenfalls aber unbedeutend bleiben; auch die entgegengesetzten Reactionen, Zersetzung von essigsaurem Aethyl und von Aethyläther durch Wasser, stellen sich in thermischer Hinsicht neben einander. Derart äussert sich jedoch der beschleunigende Einfluss des Sauerstoffs, dass beide Reactionen beim sauerstoffreicheren Körper in beiden Richtungen bei

gewöhnlicher Temperatur ausführbar sind, während sie beim Aethyläther äusserst schwierig oder gar nicht verwirklicht werden können.

Dass Sauerstoff auch in entfernter Stellung Aehnliches bewirkt, scheint hervorzugehen aus dem Vergleiche von Glycerin und Aethylalkohol. Werden beide mit Essigsäuremengen zusammengebracht, die im Maximum eine gleich grosse Esterbildung bewirken, so schreitet doch beim Glycerin die Einwirkung bedeutend schneller fort (fast mit doppelter Geschwindigkeit); noch grösser wird, früheren Bemerkungen entsprechend, der Geschwindigkeitsunterschied, wenn Glycerin mit einem Gemische von 2 Propyl- und 1 Isopropylalkohol verglichen wird.

Wirkung von Chlor auf die Hydroxylgruppe. Auch Chlor übt auf den Charakter der Hydroxylgruppe einen Einfluss aus, welcher hinsichtlich der bewirkten Affinitätsänderung insoweit dem Einflusse des Sauerstoffs ähnlich ist, als der Säurecharakter durch die Anwesenheit von Chlor entschieden zunimmt.

Folgende Neutralisationswärmen mögen dies zeigen (J. B. 1873, 106):

		KOH . Aq.	NaOH . Aq.
Essigsäure	($CH_3 . CO_2H$)	13,499	13,468
Trichloressigsäure	($CCl_3 . CO_2H$)	14,235	14,166.

Wasserstoffersatz durch Chlor in Phenol u. s. w. übt denselben Einfluss aus, während die Vereinigung von Chlor- und Sauerstoffeinfluss die gechlorten Phenochinone zu Säuren macht.

---

b. Es sind nun noch die Aenderungen der physikalischen Eigenschaften zu erörtern, welche das Auftreten von Sauerstoff in einer Verbindung bedingt:

Für den Zweck dieser Arbeit werden diejenigen physikalischen Eigenschaften in den Vordergrund gestellt werden, welche zur Ermittelung des Einflusses dienen können, durch das Auftreten eines Elementes bedingt; es gilt dann, nachzuweisen, dass die in der Constitutionsformel ausgedrückte

grössere oder kleinere Entfernung auch diesen Einfluss vermindert oder vermehrt. Beim Chlor äusserte sich dieser Einfluss in dem Herabdrücken der Siedepunktszunahme durch eine Substitution, und es wurde dort ausführlich nachgewiesen, dass derselbe in der unmittelbaren Nähe (an demselben Kohlenstoffatom) grösser ist, als in einiger Entfernung (am nächstliegenden Kohlenstoffatom), und hier grösser, als in bedeutender Entfernung (anderweitig im Molekül).

Die Wirkung des Sauerstoffs auf die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung lässt sich in gewissem Grade messen nach dem durch ihn bewirkten Herabdrücken derjenigen Siedepunktserhöhung, welche die Substitution von Wasserstoff durch Chlor bewirkt. Nicht nur der doppelt gebundene Sauerstoff, sondern auch die Hydroxylgruppe zeigt dieses Verhalten; da jedoch letztere sich nicht an demselben Kohlenstoff mit Chlor vorfinden kann, so können auch die Hydroxylverbindungen nicht dienen zur Beurtheilung der Einflusszunahme in unmittelbarer Nähe. Deshalb sei nur auf die Betrachtung der Körper mit doppelt gebundenem Sauerstoff in dieser Hinsicht eingegangen:

a. Siedepunktserhöhung beim Eintreten des Chlors in die Gruppe $C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$:

					Diff.
1.	$H_3C.COH$	21°	$H_3C.COCl$	55°	34°
2.	$H_3C.CH_2.COH$	49°	$H_3C.CH_2.COCl$	80°	31°
3.	$H_3C.CH_2.CH_2.COH$	75°	$H_3C.CH_2.CH_2.COCl$	101°	26°
4.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH.COH$	61°	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH.COCl$	92°	31°
5.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH.CH_2.COH$	92½°	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}CH.CH_2.COCl$	115°	22½°
6.	$C_6H_5.COH$	180°	$C_6H_5.COCl$	199°	19°

Mittel von 6: 27°

Für Eintritt von Chlor in die Gruppe CH_3 wurde auf Seite 20 eine Siedepunktserhöhung von 66° gefunden. Das Herabdrücken dieser Differenz bei Ersatz des Wasserstoffs

durch Sauerstoff hier zu 39° gefunden, ist wahrscheinlich noch bedeutender, wie der folgende mehr directe Vergleich ergiebt:

Siedepunktserhöhung beim Eintreten des Chlors in die Gruppe:

					Diff.
COH bei	$CH_3.CH_2.CH_2.COH$	26°;	CH_3 bei $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$	76½°	50½°
„	$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} CH.COH$	31°;	„ $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} CH.CH_3$	86°	55°
„	$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} CH.CH_2.COH$	22½°;	„ $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} CH.CH_2.CH_3$	69°	46½°
„	$C_6H_5.COH$	19½°;	„ $C_6H_5.CH_3$	65°	45½°
„	$CCl_3.COH$	23½°;	„ $CCl_3.CH_3$	70°	46½°

Das Mittel dieser Zahlen (49°) übersteigt das soeben gefundene (39°). Ebenso wird der Siedepunkt herabgedrückt, wenn Sauerstoff sich in grösserer Entfernung vorfindet, dann jedoch in geringerem Grade. Zur Beurtheilung dessen sind nachfolgend die Siedepunktserhöhungen, durch Chloreintritt in der nicht unmittelbaren Nähe von Sauerstoff verursacht, entweder neben diejenigen gestellt, welche Chloreintritt in den entsprechenden sauerstofffreien Verbindungen bewirkt, oder, wenn letztere Daten unbekannt sind, neben die früher gefundenen Mittelwerthe:

b. Siedepunktserhöhung beim Eintreten des Chlors in der Nähe von CO:

					Diff.	
1.	$H_3C.COCl$	55°;	$H_2CCl.COCl$	106°	51°	9°
	$H_3C.CH_2Cl$	12°;	$H_2CCl.CH_2Cl$	72°	60°	
2.	$HCCl_2.COH$	88°;	$CCl_3.COH$	96°	8°	8°
	$HCCl_2.CH_3$	58°;	$CCl_3.CH_3$	74°	16°	
3.	$H_3C.CO.CH_3$	58°;	$H_2CCl.CO.CH_3$	119°	61°	5°
			Mittelwerth S. 20		66°	

4. $H_3C.CO.CH_2Cl$ 119°;	$H_2CCl.CO.CH_2Cl$	170½°	51½°	19°
$H_3C.CH_2.CH_2Cl$ 46½°;	$H_2CCl.CH_2.CH_2Cl$	117°	70½°	
5. $H_3C.CH_2.CH_2.COCl$ 101°;	$H_3C.CH_2.CHCl.COCl$	130½°	29½°	20½°
	Mittelwerth S. 24		50°	
			Mittel von 5:	12°

Dies genüge, um auch in dem Einflusse des Sauerstoffs auf die physikalischen Eigenschaften eine Wirkung zu erkennen, die mit der Entfernung abnimmt.

B. Die Bindung von Kohlenstoff an Schwefel.

Wie die vorigen Abschnitte zerfällt auch dieser in natürliche Theile:

1. Das gegenseitige Verhalten von Schwefel und Wasserstoff am Kohlenstoff.
2. Das gegenseitige Verhalten von Schwefel und Halogenen am Kohlenstoff.
3. Das gegenseitige Verhalten von Schwefel und Sauerstoff am Kohlenstoff.
4. Einfluss des Schwefels auf die chemische und physikalische Beschaffenheit von Kohlenstoffverbindungen.

---

1. Das gegenseitige Verhalten von Schwefel und Wasserstoff am Kohlenstoff.

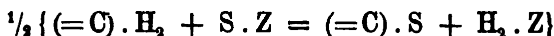
Als thermische Grundlage für die Betrachtung dieses gegenseitigen Verhaltens, sowie desjenigen, von welchem in den beiden nächstfolgenden Abtheilungen die Rede sein wird, können nur folgende Bildungswärmen angeführt werden:

Schwefelkohlenstoff $C.S_2$ — 9,3 (flüssig) — 15,9 (gasf.),
Kohlenoxysulfid $O.C.S$ + 23,2.

Die einzigen in thermischer Hinsicht vergleichbaren Schwefel- und Wasserstoffverbindungen sind also:

Methan $C.H_4 + 22$
und Schwefelkohlenstoff $C.S_2 - 9{,}3$ (flüssig) $- 15{,}9$ (gasf.);

in diesem Falle ist die Einführung von Schwefel statt Wasserstoff von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet; wirklich ist die Schwefeleinführung statt Wasserstoff im Allgemeinen wie diejenige von Jod eine schwierigere Aufgabe. Nach der Gleichung:



$$^1/_2 \{(=C).H_2 + S.Z = (=C).S + H_2.Z\}$$

stattfindend, ist der thermische Werth von $^1/_2 (H_2.Z - S.Z)$ nur in einem Falle bestimmbar, und zwar für die Einwirkung von Schwefel selbst, wobei $Z = S$ obigen Ausdruck in $^1/_2 (H_2.S - S_2) = 2{,}3$ verwandelt; die Einwirkung:

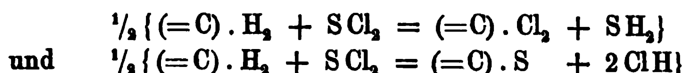


$$^1/_4 \{CH_4 + 2S_2 = CS_2 + 2H_2S\}$$

ist demnach von einer Wärmeentwicklung $2{,}3 - \frac{31{,}3}{4} = -5{,}5$ begleitet.

Wie bei der Einwirkung von Jod, steigt dieselbe mit der Temperatur auf $3{,}6 - \frac{32{,}7}{4} = -4{,}6$, wenn der Schwefel in Gasform verwendet wird. Dem entsprechend ist die directe Einwirkung des genannten Elementes auf Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen nicht ausführbar; nur in vereinzelten Fällen, beim Erhitzen von Paraffin und von Benzol mit Schwefel (J. B. 1871, 445) tritt Schwefelwasserstoff auf, jedoch bei Temperaturen, bei welchen die genannten Verbindungen vielleicht selbst schon zersetzt werden; jedenfalls ist die Bildung von Substitutionsproducten in diesen Reactionen unbewiesen.

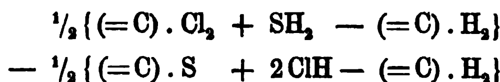
Von den anderen Mitteln, welche möglicherweise Schwefelsubstitution bewirken können, sei noch der Chlorschwefel (der Einfachheit wegen SCl_2) berührt; speciell gewährt derselbe Interesse, weil dessen Anwendung im Voraus sowohl Chlor- als Schwefeleinführung ermöglicht, nach den Gleichungen:



$$\tfrac{1}{2}\{(=C).H_2 + SCl_2 = (=C).Cl_2 + SH_2\}$$

und $$\tfrac{1}{2}\{(=C).H_2 + SCl_2 = (=C).S + 2\,ClH\}$$

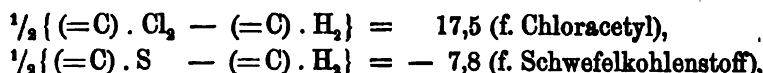
Obwohl die Bildungswärme des Chlorschwefels nicht bekannt ist, so lassen sich doch beide Einwirkungen in thermischer Hinsicht vergleichen, da es hierbei nur auf die Differenz, also:



$$\tfrac{1}{2}\{(=C).Cl_2 + SH_2 - (=C).H_2\}$$
$$- \tfrac{1}{2}\{(=C).S + 2\,ClH - (=C).H_2\}$$

ankommt.

Darin ist:



$$\tfrac{1}{2}\{(=C).Cl_2 - (=C).H_2\} = 17{,}5 \text{ (f. Chloracetyl)},$$
$$\tfrac{1}{2}\{(=C).S - (=C).H_2\} = -\ 7{,}8 \text{ (f. Schwefelkohlenstoff)},$$

somit die Differenz selbst: $19{,}8 - 14 = +\ 5{,}8$, welches positive Zeichen auf grössere Wärmeentwicklung bei der erstangeführten Reaction hindeutet; wirklich giebt auch Benzol und Chlorschwefel nicht Phenylsulfid und Salzsäure, sondern Chlorbenzol und Schwefelwasserstoff; letzterer wird jedoch weiter in Schwefel verwandelt (J. B. 1877, 372).

Ein eigenthümliches Festhalten am Kohlenstoff zeigt sich bei den Versuchen, den Schwefel, sei es als solchen (wie im Schwefelkohlenstoff), sei es als Sulfhydrylgruppe (wie im Mercaptan) durch Wasserstoff zu ersetzen; scharf tritt dasselbe hervor beim Vergleiche dieser Umwandlung mit derjenigen des Jods in Wasserstoff in thermischer Hinsicht: Ersatz von Schwefel- durch Wasserstoffbindung ist sogar (beim Schwefelkohlenstoff) von 7,8, Ersatz von Jod- durch Wasserstoffbindung (beim Jodacetyl) nur von 7 Calorien begleitet; dennoch unterliegt Schwefelkohlenstoff (Theil I, 187) schwieriger der Reduction als Jodkohlenstoff (Theil I, 149), Thiacetsäure schwieriger als Jodacetyl, Mercaptan (Theil I, 61) schwieriger als Jodmethyl (Theil I, 31); kurz, wo die einfachsten Reductionsmittel die berührte Umwandlung des Jods bewirken, sind für diejenige des Schwefels die kräftigsten Agentien erforderlich.

2. Das gegenseitige Verhalten von Schwefel und Halogenen am Kohlenstoff.

Während die Verwandlung von Kohlenstoff-Wasserstoff- in Kohlenstoff-Schwefelbindung von — 7,8 Calorien (beim Schwefelkohlenstoff) begleitet ist, und diejenige in Kohlenstoff-Jod-, Brom- und Chlorbindung (bei der Acetylgruppe) von beziehungsweise — 7, + 7,6 und + 17,5, geben die Zahlen 1, 15 und 25 bis jetzt den schärfsten Ausdruck für das Uebergewicht von beziehungsweise Jod, Brom und Chlor über den Schwefel, wenn es die Bindung an Kohlenstoff gilt [1]).

Die hier berücksichtigten gegenseitigen Umwandlungen lassen sich durch die Gleichung:

$$\frac{1}{2}\{(=C)(Cl, Br, J)_2 + S.Z = (=C).S + (Cl, Br, J)_2\ Z\},$$

sowie durch das Umgekehrte derselben ausdrücken, und die Ausführbarkeit der darin niedergelegten Reaction lässt sich nach dem thermischen Werthe von $\frac{1}{2}\{(Cl, Br, J)_2\ Z - S.Z\}$ in Vergleich mit den Zahlen 1, 15 und 25 beurtheilen. Deshalb seien diese Werthe in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

½Z	Reactionsgleichung.	½{(Cl,Br,J)₂Z — S.Z}		
		Cl	Br	J
K	$\frac{1}{2}\{(=C)(Cl, Br, J)_2 + SK_2 = (=C)S + 2(Cl, Br, J)\ K\}$	53	43	28
Na	„ SNa_2 „ $2(Cl,Br,J)\ Na$	53	42	25
Ca½	„ SCa „ $(Cl,Br,J)_2\ Ca$	39	26	8
Pb½	„ SPb „ $(Cl,Br,J)_2\ Pb$	34	26	12
Mn½	„ SMn „ $(Cl,Br,J)_2\ Mn$	33	—	—
Cd½	„ SCd „ $(Cl,Br,J)_2\ Cd$	30	21	6
Fe½	„ SFe „ $(Cl,Br,J)_2\ Fe$	29	—	—

[1]) Die angegebenen Zahlen entsprechen besser dem allgemeinen gegenseitigen Verhalten von Schwefel und Halogenen, als diejenige Zahl, welche aus der Bildungswärme von Kohlenoxysulfid und -chlorid hergeleitet wird:


$OCCl_2 + OCS = 44,6 - 19,6 = 25$ (für 71 Gramm ersetztes Chlor).

Auch hier überwiegt die Affinität zu Chlor, jedoch unter Einfluss von Sauerstoff in geringerem Grade.

$^1/_2$ Z	Reactionsgleichung.				$^1/_2$ {(Cl,Br,J)$_2$ Z — S . Z} Cl	Br	J
Ni$^1/_2$	$^1/_2${ (=C) (Cl, Br, J)$_2$ +	SNi	= (= C) S +	(Cl, Br, J)$_2$ Ni	28	—	—
Ag	„	SAg$_2$	„	2(Cl, Br, J) Ag	28	22	13
Zn$^1/_2$	„	SZn	„	(Cl, Br, J)$_2$ Zn	27	18	3
Hg$^1/_2$	„	SHg	„	(Cl, Br, J)$_2$ Hg	22	17	7
Cu$^1/_2$	„	SCu	„	(Cl, Br, J)$_2$ Cu	21	12	—
H	„	SH$_2$	„	2(Cl, Br, J) H	20	7	—9
O	„	S	„	(Cl, Br, J)$_2$	0	0	0

Hierzu sei bemerkt, dass bei Anwesenheit von Wasser die Reihenfolge sich etwas ändert, indem Pb$^1/_2$ eine niedere und H eine höhere Stellung bekommen.

Entsprechend diesen Zahlen eignen sich zur Einführung von Schwefel statt Chlor, Brom und Jod am besten die Schwefelverbindungen von Kalium und Natrium (auch Ammonium), weniger die folgenden Schwefelmetalle, und beim Quecksilber wurde sogar das Umgekehrte beobachtet: Das Chlorid dieses Metalls entwickelte beim Erhitzen seiner Doppelverbindung mit Schwefeläthyl Chloräthyl (J. B. 1853, 499).

Entsprechend diesen Zahlen ferner ist von den Haloidsäuren: Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff, der erstere am besten geeignet, sein Halogen mit an Kohlenstoff gebundenem Schwefel umzutauschen; er thut dasselbe z. B. mit Schwefelmethyl (Theil I, 61), während vielleicht umgekehrt durch Schwefelwasserstoff aus Chlorkohlenstoff Schwefelkohlenstoff gebildet wird (Theil I, 186).

Entsprechend diesen Zahlen schliesslich ist die Wirkung der drei Halogene selbst ganz verschieden, während Jod im Jodmethyl durch Schwefel selbst ersetzbar ist (B. B. X, 1880), verdrängen Chlor und Brom im Gegentheil aus Schwefelkohlenstoff den Schwefel (Theil I, 187, 188). Dasselbe Festhalten des Schwefels am Kohlenstoff, wovon schon einmal die Rede war, verräth sich hierbei darin, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff in der Schwefelverbindung, wie

beim Schwefelmethyl (Theil I, 152), genannte Halogene zuerst den Wasserstoff ersetzen, während im Jodmethyl die Verdrängung beim Jod anfängt (Theil I, 31).

3. Das gegenseitige Verhalten von Schwefel und Sauerstoff am Kohlenstoff.

Beim Vergleich der Bildungswärmen von Schwefelkohlenstoff (— 9,3), Kohlenoxysulfid (+ 19,6) und Kohlendioxyd (+ 94) ergiebt sich für die Einführung von Sauerstoff statt Schwefel:

$$OCS - CS_2 = 28{,}9 \text{ und } CO_2 - OCS = 74{,}4.$$

In erster Linie spricht sich in diesen Zahlen das Uebergewicht des Sauerstoffs über den Schwefel, wenn es Bindung an Kohlenstoff gilt, scharf aus, so dass die Einführung des letztgenannten Elementes statt des ersteren nur möglich ist mittelst Schwefelverbindungen von Elementen oder Gruppen, welche für Sauerstoff eine grosse Vorliebe haben; beim thermischen Vergleich einiger Bildungswärmen stellen dieselben sich sofort heraus:

Z	Reactionsgleichung.	O . Z — S . Z.
H_2	$(=C)O + H_2S = (=C)S + H_2O$	69 — 4,6 = 64,4
Mn	„ + MnS „ + MnO	94,8 — 45,2 = 49,6
NaH	„ + NaSH „ + NaOH	102 — 55,7 = 46,3
Fe	„ + FeS „ + FeO	69 — 23,8 = 45,2
Zn	„ + ZnS „ + ZnO	86,4 — 43 = 43,4
Co	„ + CoS „ + CoO	64 — 21,8 = 42,2
Ni	„ + NiS „ + NiO	61,4 — 19,4 = 42
KH	„ + KSH „ + KOH	104 — 64 = 40
Pb	„ + PbS „ + PbO	51 — 17,8 = 33,2
Cd	„ + CdS „ + CdO	66,4 — 34 = 32,4
Cu	„ + CuS „ + CuO	38,4 — 10,2 = 28,2
Hg	„ + HgS „ + HgO	31 — 19,8 = 11,2
Ag_2	„ + Ag_2S „ + Ag_2O	7 — 3 = 4
O	„ + S „ + O	= 0

Hierzu sei bemerkt, dass bei Anwesenheit von Wasser die Reihenfolge sich darin ändert, dass NaH und KH steigen und unmittelbar auf H_2 folgen.

Das geeignetste der hier angegebenen schwefeleinführenden Mittel, wenn es Ersatz von Sauerstoff gilt, ist demnach Schwefelwasserstoff; in vielen Fällen ist der letztere auch dazu fähig, wie beim Methylaldehyd (Theil I, 115), beim Aethylaldehyd (J. B. 1871, 506; 1876, 472), bei der Glyoxal- und der Brenztraubensäure (B. B. XI, 243) u. s. w.; die Schwefeleinführung wird selbstverständlich von wasserentziehenden Mitteln unterstützt (Theil I, 115). Grösser noch als beim Wasserstoff ist beim Phosphor die Vorliebe für Sauerstoff: Schwefelphosphor verwandelt Wasser in Schwefelwasserstoff; es ist demnach noch besser als letzteres zur Schwefeleinführung statt Sauerstoff geeignet, Schwefelphosphor bewirkt auch Schwefeleinführung bei Phenol, Essigsäure (J. B. 1867, 628), Aceton (J. B. 1869, 515) u. s. w.

Der entgegengesetzte Vorgang, Einführung von Sauerstoff statt Schwefel, wird am besten durch die Sauerstoffverbindungen der im unteren Theil der Tabelle befindlichen Elemente bewirkt; Sauerstoff und oxydirende Mittel, a priori ebenfalls dazu fähig (Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid werden dadurch in Kohlendioxyd verwandelt), wirken beim erwähnten Festhalten des Schwefels am Kohlenstoff hauptsächlich in anderer Richtung, wobei die Bindung der letztgenannten Elemente ungeändert bleibt.

In zweiter Linie spricht sich in den Zahlen für die Wärmetönung, von welcher der Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff begleitet ist, ein bedeutender Unterschied aus, je nachdem der Kohlenstoff, an welchem die Umwandlung stattfindet, schon an Sauerstoff gebunden ist, oder nicht; und zwar ist im ersten Falle die Einführung von neuem Sauerstoff statt Schwefel erleichtert. Diese Thatsache steht für Sauerstoff nicht vereinzelt da; schon beim gegenseitigen Verhalten von Wasserstoff (S. 55), sowie von Chlor und genanntem Element am Kohlenstoff (S. 82), wurde darauf

hingewiesen, dass Ersatz von Wasserstoff sowie von Chlor durch Sauerstoff bedeutend erleichtert wird, falls der Kohlenstoff schon oxydirt ist. Eigenthümliche gleichzeitige Oxydations- und Reductionsvorgänge waren bei Wasserstoffsauerstoffverbindungen hiervon die Folge (S. 79), analoge Umtauschungen von Chlor und Sauerstoff im anderen Falle (S. 109). Vollkommen dasselbe lässt sich hier erwarten:

Das Kohlenoxysulfid (wie Oxymethylen und Phosgen), äusserst geschickt, seinen Schwefel (Wasserstoff, Chlor) gegen Sauerstoff auszuwechseln (wobei eine fast dreimal so grosse Wärmebildung wie bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff stattfindet), verwandelt Wasser in Schwefelwasserstoff, während, wie erwähnt, andere Sauerstoffverbindungen das Umgekehrte thun; es muss sich demgemäss zur Einführung von Schwefel statt Sauerstoff ganz besonders eignen. Unbedingt stellt sich hierneben in zweiter Linie die Thatsache, dass Schwefelkohlenstoff und Kali nicht die normale Verbindung CS_2OK_2 geben, sondern ein Gemenge von CO_3K_2 und CS_3K_2, in Folge der Anhäufung von Sauerstoff einerseits und Schwefel anderseits, ähnlich wie die Ameisensäure (oder vielmehr deren Salze) beim Erhitzen übergeht theils in Kohlendioxyd, worin der Sauerstoff, theils in Methylaldehyd, Methylalkohol und Methan, worin der Wasserstoff angehäuft ist.

4. Einfluss des Schwefels auf die Eigenschaften.

Speciell die chemischen Eigenschaften, welche von der Anwesenheit des Schwefels herrühren, werden hier einen Platz finden, und von denselben diejenigen, welche früher als directe bezeichnet wurden, d. h. welche dem genannten Elemente selbst zuzuschreiben sind, nicht etwa dessen Einflusse auf die Affinität anderer Elemente. In den Schlussbetrachtungen des ersten Theils (S. 277) wurde schon darauf hingewiesen, dass die hier mit direct bezeichneten Folgen der Anwesenheit eines Elements Ausdruck sind eines Beibehaltens von chemischen Eigenschaften, demzufolge im complicirten

Moleküle öfters dieselbe Fähigkeit zu bestimmten Umwandlungen wiedergefunden wird, welche ein darin auftretendes Element an und für sich und in einfachen Verbindungen zeigt. Theilweise sind diese Eigenschaften so hervorragend, dass der von anderem an betreffendes Element Gebundenem darauf ausgeübte Einfluss unberücksichtigt bleiben kann; theilweise weniger hervorragend treten die erwähnten beibehaltenen Eigenschaften doch in denjenigen Reactionen auf, bei denen jener störende Einfluss im Gleichgewicht gehalten wird und welche durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können:



$$(yP)a + (yQ)b = (yP)b + (yQ)a$$

(P und Q polyvalente Elemente, y daran gebundene gleiche Gruppen oder Elemente, a und b daran gebundene ungleiche sich umtauschende Gruppen oder Elemente); hier wird dem von y ausgeübten Einflusse das Gleichgewicht gehalten, da y vor wie nach der Reaction in gleicher Weise auf a und b wirkt; darin äussert sich jetzt die Beibehaltung von ursprünglichen Eigenschaften, dass unabhängig von y, bei Gleichheit von P, Q, a und b, derselbe Umtausch stattfindet.

Vor weiterer Ausführung des durch Auftreten von Schwefel in diesen Richtungen Bedingten sei Obiges durch ein Beispiel erläutert:



$$\text{für } P = S,\ Q = O,\ a = H,\ b = K$$

erhält obige Gleichung folgende Gestalt:



$$ySH + yOK = ySK + yOH.$$

Diese Umwandlung geht vor sich, falls y = H:



$$HSH + HOK = HSK + HOH.$$

Das Beibehalten der chemischen Eigenschaften durch Schwefel und Sauerstoff drückt sich jetzt darin aus, dass bei Aenderung von y derselbe Vorgang möglich ist, falls z. B. y = K:



$$KSH + KOK = KSK + KOH.$$

Dieselbe Fähigkeit (d. h. directe Wirkung von Schwefel auf die chemischen Eigenschaften) haben die **Mercaptane Alkoholaten gegenüber** ($y = C_2H_5$):



$$C_2H_5SH + C_2H_5OK = C_2H_5SK + C_2H_5OH.$$

Als zweite Wirkung von Schwefel in complicirteren Verbindungen sei eine eigenthümliche Fähigkeit zu doppelten Umtauschen zwischen daran und an Sauerstoff gebundenen Metallen angeführt, welche sich in dem einfacheren Falle:



$$HSM_1 + HOM_2 = HSM_2 + HOM_1$$

wiederfindet; diese Reaction findet statt, falls M_1 ein Leichtmetall (Kalium oder Natrium u. s. w.), M_2 ein Schwermetall (Quecksilber, Kupfer u. s. w.) ist; ähnlich verhalten sich die **Mercaptiden und Alkoholaten** (y war $= H$; y wird $= C_2H_5$):



$$C_2H_5SM_1 + C_2H_5OM_2 = C_2H_5SM_2 + C_2H_5OM_1.$$

Eine wichtige Folge dieses Verhaltens in ziemlich einfachen Verbindungen, welches aus Vorgängen bei noch weniger complicirten herzuleiten war, ist das Wiederhervortreten desselben Verhaltens in schon ziemlich verwickelten Fällen, beim halbgeschwefelten Glycol: $CH_2OH . CH_2SH$; dessen Monometallderivate haben die Zusammensetzung $CH_2OH . CH_2SM$ statt $CH_2OM . CH_2SH$; die Bimetallderivate müssen, falls sich an deren Bildung ein Leichtmetall (M_1) und ein Schwermetall (M_2) betheiligt, die Zusammensetzung $CH_2OM_1 . CH_2SM_2$ statt $CH_2OM_2 . CH_2SM_1$ haben.

Wiewohl unvollkommener drückt die Anwesenheit eines Elements in einer Verbindung sich noch öfters in Reactionen aus, wobei dem ändernden Einfluss gebundener Gruppen oder Elementen nicht das Gleichgewicht gehalten wird; so wird Kaliumsulfhydrat von Kohlensäure und Salzsäure zersetzt:



$$HSK + HCl\,(^1/_2\,CO_3H_2) = HSH + KCl\,(^1/_2\,CO_3K_2).$$

In gleicher Weise wirken **Mercaptiden und Säuren**, das Kaliummercaptid z. B.:



$$C_2H_5SK + HCl\,(^1/_2\,CO_3H_2) = C_2H_5SH + KCl\,(^1/_2\,CO_3K_2),$$

so sind ferner in wässriger Lösung die genannten Säuren unfähig, das Schwefelquecksilber zu zersetzen; ebenso wird Quecksilbermercaptid davon nicht angegriffen u. s. w.

Speciell aber die Fähigkeit zur Aufnahme von Jodalkyl unter Bildung von s. g. **Sulfinderivaten**, diejenige zur Aufnahme von Schwefel unter Bildung von **Polysulfüren** und diejenige zur Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung von **Sulfonen**, **Sulfosäuren** u. s. w. ist es, welche die Anwesenheit von Schwefel in den meisten Verbindungen erkennen lässt; näheres Eingehen darauf liegt jedoch ausserhalb des Zweckes dieser Arbeit, welche eine nähere Kenntniss der Kohlenstoffbindung erzielt. Ein eigenthümliches Interesse bietet dafür das Studium der Schwefelderivate in anderer Richtung:

Spaltung einiger schwefel- und sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen.

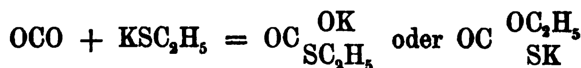
Mehrfach schon wurde die eigenthümliche Schwierigkeit erwähnt, welche das **Losreissen von Kohlenstoff-Schwefelbindung** darbietet, einmal (S. 141) das Festhalten von Schwefel bei der Reduction, zweitens (S. 143) dieselbe Erscheinung bei der Verdrängung durch Chlor, in dritter Linie schliesslich (S. 145) dasselbe Verhalten bei der Oxydation; zur Feststellung des angeführten Satzes sei noch auf Folgendes hingewiesen:

1. Körper, welche die Gruppe C-S-C enthalten, geben bei der Oxydation die Sulfone, in welchen statt der angeführten eine Gruppe $\begin{matrix}O\text{-}O\\ \diagdown\diagup\\ C\text{-}S\text{-}C\end{matrix}$ enthalten ist; schwieriger schreitet die Oxydation weiter, während bei Gehalt von C-S-H die Bildung des weiteren Oxydationsproducts, der Sulfonsäure, welche $\begin{matrix}O\text{-}O\\ \diagdown\diagup\\ C\text{-}S\text{-}OH\end{matrix}$ enthält, fast nicht zu umgehen ist; dieselbe Erschei-

nung zeigt sich bei Gehalt von C-S-S-C. Offenbar ist hier das Losreissen der Schwefel-Kohlenstoffbindung Ursache der Grenze.

2. Körper, welche die Gruppe C-S-C enthalten, sind unfähig, Schwefel aufzunehmen; diejenigen mit Gehalt von C-S-S-C thun solches leicht. Falls man ein Zwischenschieben des Schwefels anzunehmen berechtigt ist, drückt dieser Unterschied wieder die Schwierigkeit aus, welche die Loslösung der Bindung von Kohlenstoff und Schwefel darbietet.

3. Beim Anlegen von Kohlendioxyd an Kalium- oder Natriummercaptid, bei welchem folgende Vorgänge stattfinden können:



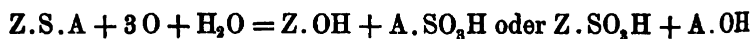
$$OCO + KSC_2H_5 = OC\begin{matrix}OK\\SC_2H_5\end{matrix} \text{ oder } OC\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$$

und wobei Aethyl (Kohlenstoff) entweder an Schwefel gebunden bleibt, oder vom Schwefel losgerissen wird, findet Ersteres statt.

Merkwürdiger Weise ist es wieder die indirecte Wirkung des Sauerstoffs, dessen die Reactionen beschleunigende Fähigkeit schon öfter erwähnt wurde, welche dieses Festhalten von Schwefel an Kohlenstoff zu lockern vermag. Einerseits drückt sich diese Wirkung aus beim Vergleich sauerstoffarmer und -reicher Verbindungen, anderseits im Verhalten eines und desselben Körpers, dessen Molekül aus einem sauerstoffarmen und einem sauerstoffreichen Theile zusammengesetzt ist.

Ersteres zeigt sich bei der Oxydation von Schwefeläthyl und von Schwefelacetyl; Schwefeläthyl geht schliesslich in Aethylsulfonsäure über, wobei der Schwefel also theilweise an Kohlenstoff gebunden bleibt; Schwefelacetyl zerfällt ganz in Essigsäure und Schwefelsäure (J. B. 1868, 578).

Die zweite Erscheinung zeigt sich auf bemerkenswerthe Art in der Spaltungsweise der Thionester durch Oxydation und durch Alkalien; drückt man erstere Körper durch die allgemeine Formel Z . S . A aus, worin Z das Säure-, A das Alkoholradikal, so ist die Spaltung in zwei Richtungen denkbar:



$$Z.S.A + 3\,O + H_2O = Z.OH + A.SO_3H \text{ oder } Z.SO_3H + A.OH$$

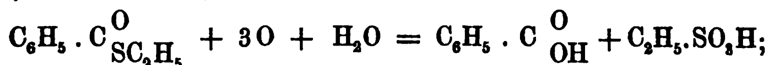


$$Z.S.A + KOH = Z.OK + A.SH \text{ oder } Z.SK + A.OH,$$

im ersten Falle bleibt der Schwefel am sauerstoffarmen Alkohol-

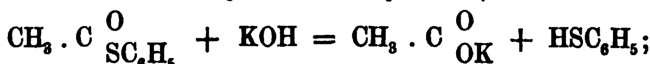
radikale, im zweiten am sauerstoffreichen Säureradikale haften; ersteres findet statt:

1. bei der Oxydation von thiobenzoësaurem Aethylester (J. B. 1868, 578):



$$C_6H_5 . C\begin{matrix}O\\SC_2H_5\end{matrix} + 3O + H_2O = C_6H_5 . C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + C_2H_5.SO_3H;$$

2. a. beim thioessigsauren Phenylester (J. B. 1874, 548):



$$CH_3 . C\begin{matrix}O\\SC_6H_5\end{matrix} + KOH = CH_3 . C\begin{matrix}O\\OK\end{matrix} + HSC_6H_5;$$

b. beim thioessigsauren Aethylester (J. B. 1875, 504);
c. beim thiobenzoësauren Aethylester (J. B. 1868, 578);
d. beim thiobenzoësauren Amylester (J. B. 1868, 578);
e. beim thiobenzoësauren Phenylester (J. B. 1876, 588);
f. beim thiozimmtsauren Aethylester (J. B. 1868, 581).
g. Sämmtliche von Salomon eingehend untersuchte Thioester der Kohlensäure, wie sich auch die Spaltungen dabei zuweilen compliciren, werden doch immer derart zerlegt, dass der am Alkoholradikal gebundene Schwefel daran gebunden bleibt (J. B. 1872, 488, 491; 1873, 527, 530); dasselbe wurde nachgewiesen von Estern der allgemeinen Formeln: $OC\begin{matrix}SA\\OA\end{matrix}$, $OC\begin{matrix}SA\\SA\end{matrix}$, $SC\begin{matrix}SA\\OA\end{matrix}$, $SC\begin{matrix}SA\\SA\end{matrix}$, worin A die Methyl-, die Aethyl-, die Butylgruppe war, einmal die Aethylengruppe $\left(C\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix} SCH_2 . CH_2SC\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$ J. B. 1876, 672$\left.\right)$.

Es sei bemerkt, dass bei der Spaltung gewöhnlicher Ester durch Kaliumsulfhydrat derselbe Einfluss des Sauerstoffs darin bemerkbar wird, dass auch hier das Zerlegen an der Seite des sauerstoffreicheren Säureradikals stattfindet, und dass von den beiden allgemeinen Gleichungen:



$$ZOA + KSH = ZSK + AOH \text{ oder } ZOK + ASH$$

erstere dem Vorgange entspricht; dasselbe wurde nachgewiesen:

a. beim essigsauren Phenylester (J. B. 1867, 392);
b. beim benzoësauren Phenylester (J. B. 1875, 651).

III.

Die Bindung von Kohlenstoff an Metalle.

Die Neigung des Kohlenstoffs, sich an Metalle zu binden, ist in thermischer Hinsicht nur so weit studirt, dass eine Vermehrung der Wärmebildung nachgewiesen wurde für das Eisen, wenn dasselbe an Kohlenstoff gebunden in Reaction tritt: 1 Gramm des genannten Metalls in Form von weissem oder grauem Gusseisen entwickelt bei Einwirkung auf Quecksilberchlorid resp. 0,069 und 0,052 Calorien mehr, als in reinem Zustande (A. P. (5) IX, 58). Möglicherweise deutet diese Erscheinung auf eine Wärmeabsorption hin, welche die Bildung von Kohlenstoffeisen begleitet; Kohlenstoffmangan bildet sich dann unter einer Wärmeentwicklung von 8 Cal. pro Gramm Mangan. Ein Gesammtblick über die Thatsachen, welche die Fähigkeit des Kohlenstoffs, sich an Metalle zu binden, berühren, ergiebt, dass diese Fähigkeit derjenigen des erstgenannten Elementes, sich Jod oder Schwefel anzulegen, an die Seite zu stellen ist:

Eine directe Verdrängung anderer an Kohlenstoff gebundener Elemente durch Metalle findet allgemein nur dann statt, wenn (falls dieselbe Chlor, Brom oder Jod gilt) gleichzeitige Verbindung des Metalls mit dem verdrängten Element dieselbe nach sich zieht.

Aeusserst wichtig für die Kenntniss der Aenderungen, welche die Eigenschaften des Kohlenstoffs erfahren durch Bindung an verschiedene Elemente, ist das Ab- und Zunehmen der Fähigkeit, Metalle aufzunehmen; der Einfluss, welchen Wasserstoff, Sauerstoff und Metalle selbst hierauf haben, lässt sich sogar scharf umschreiben:

1. Einfluss des Wasserstoffs auf die Fähigkeit des Kohlenstoffs, sich an Metalle zu binden.

Anwesenheit von Wasserstoff beeinträchtigt die Fähigkeit des Kohlenstoffs für Bindung an

Metalle; in den einfachsten Fällen zeigt sich diese Wirkung in der ziemlichen Beständigkeit von Metallkohlenstoffverbindungen gegenüber Wasser; soweit dieselben studirt sind, scheinen diejenigen mit Eisen, Nickel, Mangan, Kupfer, Niob, Titan und Tantalium vom Wasser nicht angegriffen zu werden; nur diejenigen mit Kalium und Calcium werden unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Metallhydroxyden davon zersetzt; anders die Verbindungen von wasserstofftragendem Kohlenstoff (Methyl z. B.) mit Metallen, welche zum grössten Theile von Wasser heftig angegriffen werden. In ihrem Verhalten zu freiem Sauerstoff äussert sich derselbe Unterschied, indem erstgenannte Metallverbindungen unangegriffen bleiben, letztgenannte öfters sogar entzündet werden. In complicirteren Verbindungen zeigt sich derselbe Einfluss darin, dass die wasserstoffarme Gruppe $HC \equiv C-$ sehr leicht, sogar bei Einwirkung von Oxyden, an Stelle ihres Wasserstoffs Metalle aufnimmt.

2. Einfluss des Sauerstoffs auf die Fähigkeit des Kohlenstoffs, sich an Metalle zu binden.

Anwesenheit von Sauerstoff erhöht die Fähigkeit des Kohlenstoffs für Bindung an Metalle; in den einfachsten Fällen zeigt sich diese Wirkung einerseits darin, dass Kohlenoxyd die Fähigkeit besitzt, sich Metallen anzulegen und mit Kupfer- und Platinchlorür zu verbinden (Theil I, S. 157; C. r. LXXXIX, 97), anderseits in der Wärmeentwicklung, welche die Einwirkung von Natron auf Aldehyd begleitet:



$$C_2H_4O_2 \text{ Aq.} + \text{NaOH Aq.} \qquad 0{,}036 \text{ Cal.};$$

diese Wärmeentwicklung übersteigt nicht nur diejenige, welche bei der Einwirkung auf Alkohol stattfindet, sondern wird auch durch Verdünnung mit Wasser weniger beeinträchtigt als diese (C. r. LXXIII, 663). Möglicherweise spielt hier die Bildung von Natriumacetyl $\left(H_3C \,.\, C {O \atop Na}\right)$ eine Rolle. In complicirten Ver-

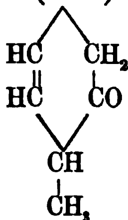
bindungen drückt sich derselbe Einfluss des Sauerstoffs noch schärfer aus in einiger Entfernung von dem genannten Elemente:

a. Der Malonsäureäthylester ($C_2H_5O . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5$) nimmt leicht (durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat) ein Metallatom statt Wasserstoff auf; es ist hierbei der Wasserstoff der Gruppe CH_2, welche beiderseits an sauerstofftragenden Kohlenstoff gebunden ist (B. B. XII, 749; VII. 1383).

b. Der Acetessigester ($CH_3 . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5$) und seine Monosubstitutionsderivate ($CH_3 . CO . CHx . CO . OC_2H_5$) thun dasselbe in den Gruppen CH_2 und CHx, welche ebenfalls beiderseits an oxydirten Kohlenstoff gebunden sind; hieran schliesst sich dieselbe Fähigkeit des Propionylpropionsäureesters (B. B. 1877, 699).

c. Der Succinylbernsteinsäureester $\left(\begin{array}{l} H_2C.CO.CH.CO.OC_2H_5 \\ H_2C.CO.CH.CO.OC_2H_5 \end{array}\right)$ thut dasselbe in zwei Gruppen CH, welche unter obigen Umständen verkehren (B. B. 1875, 1039).

d. Im Camphor $\left(\begin{array}{c} C_3H_7 \\ | \\ CH \end{array}\right)$ lässt sich ein Wasserstoffatom



durch Natrium ersetzen, wie die Bildung von Camphocarbonsäure durch Kohlendioxyd aus dem Producte beweist; wahrscheinlich wird erstgenanntes Element dasjenige der an CO gebundenen CH-Gruppe sein.

e. Andeutung einer gleichen Ersetzbarkeit durch Metalle, wiewohl keinen bestimmten Nachweis davon, liefert einerseits die Bildung der Oxybenzoësäuren aus Phenolkalium und -Natrium durch Kohlendioxyd:



$$2C_6H_5 . ONa + CO_2 = C_6H_4 . ONa . CO_2Na + C_6H_5 . OH,$$

anderseits diejenige der aromatischen Oxysäuren im Allgemeinen durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd auf das entsprechende Phenol. Möglicherweise ist das Gelingen dieser Reaction nur bei Phenolen dem Umstande zu verdanken, dass nur hier durch Sauerstoffanwesenheit das Metall vorübergehend Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden ist, verdrängen kann.

3. Einfluss von Metallen auf die Fähigkeit des Kohlenstoffs, sich an Metalle zu binden.

Anwesenheit von Metallen beeinträchtigt noch stärker als diejenige von Wasserstoff die Fähigkeit des Kohlenstoffs für Bindung an Metalle; diese Wirkung spricht sich darin aus, dass, falls ein Kohlenstoffatom, unter Einfluss von Sauerstoff der Bindung an Metalle fähig, zwei Wasserstoffatome trägt, die Aufnahme von Metall nur bis zum Ersatze des einen Wasserstoffatoms schreitet, wie im Malonsäure- und Acetessigester; überdies kehrt bei Acetessigester nach Ersatz dieses eingetretenen Metallatoms durch eine Gruppe x (etwa Methyl) sofort die Fähigkeit des zweiten Wasserstoffatoms zum Ersatze durch Natrium zurück. Wichtig ist es, dass dieselbe Wirkung sich noch in einiger Entfernung geltend macht, und beim Acetylen ($HC \equiv CH$) den Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms durch Metalle erschwert, wenn das erste davon ersetzt ist; wichtiger noch, dass diese Wirkung mit wachsender Entfernung abgeschwächt wird, so dass im Propargyl ($HC \equiv C . CH_2 . CH_2 . C \equiv CH$) eine fast gleiche Fähigkeit zum Ersatze des Wasserstoffs in der einen Gruppe CH bestehen bleibt ungeachtet vorhergegangenen Ersatzes durch Metall in der anderen.

IV.

Die Bindung von Kohlenstoff an Stickstoff.

Den vorigen Abschnitten entsprechend wird die Eintheilung hier folgendermaassen gewählt werden:

1. Das gegenseitige Verhalten von Stickstoff und anderen Elementen am Kohlenstoff.
2. Der Einfluss des Stickstoffs auf die chemische und physikalische Beschaffenheit von Kohlenstoffverbindungen.

---

1. Das gegenseitige Verhalten von Stickstoff und anderen Elementen am Kohlenstoff.

Zur Betrachtung dieses Verhaltens sind folgende *thermische Angaben* als Grundlage gewählt:

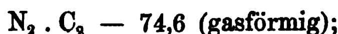
a. Bildungswärme des Cyanwasserstoffs:


$$N . C . H \;—\; 22{,}9 \text{ (flüssig)} \;—\; 28{,}6 \text{ (gasförmig)};$$

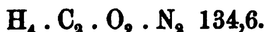
b. Bildungswärme des Formamids in Lösung:


$$H_3 . C . O . N . Aq. \; 55{,}6;$$

c. Bildungswärme des Cyans:


$$N_2 . C_2 \;—\; 74{,}6 \text{ (gasförmig)};$$

d. Bildungswärme des Oxamids:


$$H_4 . C_2 . O_2 . N_2 \; 134{,}6.$$

Die *Umwandlung von Wasserstoff in Stickstoff* am Kohlenstoff ist dann von folgenden Wärmetönungen begleitet:

Bei Uebergang von Methan in Cyanwasserstoff:

$$— 22{,}9 \;(C . N . H \text{ fl.}) — 22 \;(C . H_4) = — 44{,}9$$
$$— 28{,}6 \;(\;\;\text{„}\;\; \text{g.}) — 22 \;(\;\text{„}\;) = — 50{,}6,$$

also pro Wasserstoffatom:

$$— \frac{44{,}9}{3} = — 15 \text{ und } — \frac{50{,}6}{3} = — 16{,}9.$$

Bei Uebergang von Aethan in Cyan:

$$- 74{,}6\ (C_2 . N_2\ fl.) - 28\ (C_2 . H_6) = - 102{,}6,$$

also pro Wasserstoffatom $- \frac{102{,}6}{6} = - 17{,}1.$

Wie immer ist diese einfache Bindungsänderung, wobei ein Element das andere verdrängt, nicht von denselben Affinitätserscheinungen in verschiedenen Fällen begleitet; diese Erscheinungen ändern sich vielmehr mit demjenigen, was am Element, woran die Umwandlung stattfindet, gebunden ist, und dasselbe übt auch bei den sich gegenseitig verdrängenden Elementen seinen Einfluss aus; bis dahin wurde nur ersteres berücksichtigt, weil es sich um die gegenseitige Verdrängung von höchstens bivalenten Elementen handelte; beim trivalenten Stickstoff, welcher nach einfacher Bindung an Kohlenstoff noch zwei Werthigkeiten zur Bindung anderer Elemente offen hat, lässt sich erwarten, auch diesen zweiten Einfluss mehr in den Vordergrund treten zu sehen. Solches ist der Fall, und wo Ersatz von Wasserstoff durch Stickstoff selbst von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet ist, findet derselbe beim Eintreten von sauerstofftragendem Stickstoff (wie beim Eintreten von Sauerstoff selbst) unter Wärmeentwicklung statt; die Differenz der Bildungswärmen: $(C . NO_2) - (C . H)$ ergiebt sich im Mittel zu $+ 9{,}8$.

Zur Berechnung derselben sind die Bildungswärmen der Nitroverbindungen aus Salpetersäure und Wasserstoffverbindungen benutzt:

C_6H_6	+	NO_3H	= $C_6H_5NO_2$	+	H_2O	+ 36,6
$C_6H_5NO_2$	+	„	= $C_6H_4\ (NO_2)_2$	+	„	+ 35,8
C_6H_5Cl	+	„	= $C_6H_4Cl\ (NO_2)$	+	„	+ 36,4
$C_6H_5CO_2H$	+	„	= $C_6H_4(CO_2H)(NO_2)$	+	„	+ 36,6
$C_6H_5CH_3$	+	„	= $C_6H_4\ (CH_3)\ (NO_2)$	+	„	+ 38
$C_6H_4\ (CH_3)\ (NO_2)$	+	„	= $C_6H_3\ (CH_3)\ (NO_2)_2$	+	„	+ 38
$C_{10}H_8$	+	„	= $C_{10}H_7\ (NO_2)$	+	„	+ 36,5
$C_{10}H_7\ (NO_2)$	+	„	= $C_{10}H_6\ (NO_2)_2$	+	„	+ 36,5

Im Mittel + 36,65

Die Bildungswärme des Wassers und der Salpetersäure zu 68,36 bezw. 41,51 angenommen, muss diese Mittelzahl um 68,36 — 41,51 = 26,85 vermindert werden, um obige Umwandlungswärme 36,65 — 26,85 = 9,8 zu erhalten.

Die Umwandlung von Sauerstoff in Stickstoff am Kohlenstoff findet selbstverständlich unter bedeutender Wärmeabsorption statt:

Beim Uebergange von Ameisensäure zu Cyanwasserstoff:

— 22,9 (C . N . H fl.) — 93 (C . H_2 . O_2 fl.) = — 115,9

— 28,6 („ g.) — 87,4 („ g.) = — 116

also pro einfache Bindung resp.:

$$-\frac{115,9}{3} \text{ und } -\frac{116}{3} \text{ d. i. } -38,7.$$

Beim Uebergange von Oxalsäure zu Cyan:

— 74,6 (C_2 . N_2 g.) — 197 (C_2 . O_4 . H_2 f.) = — 271,6

also pro einfache Bindung $-\frac{271,6}{6} = -45,3$, und diese Zahl würde der obigen sehr nahe kommen, falls die Bildungswärmen der beiden Körper auf denselben Zustand bezogen wären.

Beim Uebergange von Ameisensäure zu Formamid:

55,6 (C.O.N.H_3 i. Lös.) — 93 (C.O_2.H_2 i. Lös.) = — 37,4.

Beim Uebergange von Oxalsäure zu Oxamid:

134,6 (C_2.O_2.N_2.H_4 f.) — 197 (C_2.O_4.H_2 f.) = — 62,4,

also pro einfache Bindung $-\frac{62,4}{2} = -31,2$.

Beim Uebergange von Phenol zu Nitrobenzol: — 29,25 [1]).

Während bisher die Umwandlungswärmen einerseits benutzt wurden zur Voraussagung der möglichen gegenseitigen Verdrängungen der Elemente am Kohlenstoff, und es sich dann

[1]) Für die Umwandlung C_6H_5.NO_2 — C_6H_6 wurde oben 9,75 erhalten; die Differenz der Bildungswärmen C_6H_6 — C_6H_5OH ist — 5 — 34 = — 39; also C_6H_5.NO_2 — C_6H_5.OH = 9,75 — 39 = — 29,25.

nur um den einfachen Vergleich zweier Bildungswärmen handelte; während die Umwandlungswärmen anderseits Verwendung fanden zur Voraussagung der Möglichkeit doppelter Umtausche, und dann die Grösse der Umwandlungswärme einer Nebenreaction mit in's Spiel kam, sei hier ein dritter Punkt berührt, die Voraussagung nämlich: „welcher von zwei möglichen doppelten Umtauschen stattfinden wird“. Schon einmal wurde diese Frage da berührt, wo es die Einwirkung von Chlorschwefel auf Kohlenwasserstoffe galt (S. 140), und das Eintreten von Chlor und von Schwefel in die organische Verbindung möglich war. Hier sei dieselbe weiter entwickelt. Sie trifft überall da zu, wo die Bindung zweier verschiedener Elemente (A-B) gesprengt wird durch das Anlegen zweier vorher gebundener, ebenfalls verschiedener Elemente (C-D); die Umwandlung kann im Voraus eine der beiden Richtungen wählen:



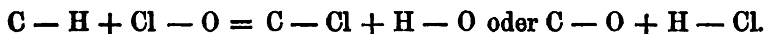
$$AB + CD = AC + BD$$



$$\text{oder } AB + CD = AB + BC.$$

Da es sich um eine Umwandlung am Kohlenstoff handelt, so sei CD Ausdruck einer Bindung des genannten Elements an ein anderes; folgende Möglichkeiten liegen dann vor, wenn von den gebundenen Elementen nur Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff betrachtet werden:

1. Umwandlung einer Kohlenwasserstoff- durch eine Chlorsauerstoffbindung, z. B. Umwandlung von Methan durch Chloroxyd; Chlor oder Sauerstoff kann sich dem Kohlenstoff anlegen:



$$C - H + Cl - O = C - Cl + H - O \text{ oder } C - O + H - Cl.$$

Zur Beantwortung dieser Frage gilt es Vergleich der Umwandlungswärme von Chlor in Sauerstoff am Kohlenstoff und derjenigen von Sauerstoff in Chlor am Wasserstoff; erstere ändert sich nach S. 82 von + 11,5 bis + 24,7, letztere ist — 34,5 + 22 = — 12,5; beides ist also möglich, chlorirende und oxydirende Wirkung, wie die Thatsachen solches beweisen.

2. Umwandlung einer Kohlenwasserstoff- durch eine Stickstoffsauerstoffbindung, z. B. Umwandlung von Kohlenwasser-

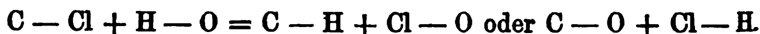
stoffen durch Salpetersäure: Stickstoff oder Sauerstoff kann sich dem Kohlenstoff anlegen:



$$C - H + N - O = C - N + H - O \text{ oder } C - O + H - N.$$

Die Umwandlungswärme von Stickstoff in Sauerstoff am Kohlenstoff ändert sich nach S. 158 von 29,25 bis 45,3, diejenige von Sauerstoff in Stickstoff am Wasserstoff ist — 34,5 + 4,1 = — 30,4; beides ist also möglich, nitrirende und oxydirende Wirkung, wie es die Thatsachen beweisen.

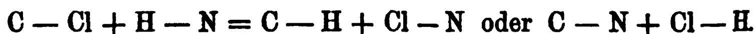
3. Umwandlung einer Kohlenstoffchlor- durch eine Wasserstoffsauerstoffbindung, z. B. Umwandlung von Chlormethyl durch Wasser: Wasserstoff oder Sauerstoff kann sich dem Kohlenstoff anlegen:



$$C - Cl + H - O = C - H + Cl - O \text{ oder } C - O + Cl - H.$$

Die Umwandlungswärme von Wasserstoff in Sauerstoff an Kohlenstoff ändert sich nach S. 57 u. f. ziemlich stark, bleibt aber immer positiv, diejenige von Sauerstoff in Wasserstoff am Chlor ist ebenfalls positiv; hier wird also nur der letztere Vorgang stattfinden, wie es die Thatsachen beweisen.

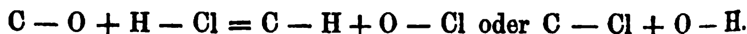
4. Umwandlung einer Kohlenstoffchlor- durch eine Wasserstoffstickstoffbindung, z. B. Umwandlung von Chlormethyl durch Ammoniak: Wasserstoff oder Stickstoff kann sich dem Kohlenstoff anlegen:



$$C - Cl + H - N = C - H + Cl - N \text{ oder } C - N + Cl - H.$$

Die Umwandlungswärme von Wasserstoff in Stickstoff am Kohlenstoff ändert sich nach S. 156 von — 17,1 bis + 9,8, diejenige von Stickstoff in Wasserstoff am Chlor ist > 22; hier wird also nur der letztere Vorgang stattfinden, wie es die Thatsachen beweisen.

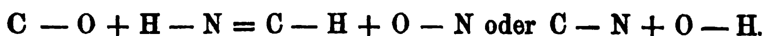
5. Umwandlung einer Kohlenstoffsauerstoff- durch eine Wasserstoffchlorbindung, z. B. Umwandlung von Methylalkohol durch Salzsäure: Wasserstoff oder Chlor kann sich dem Kohlenstoff anlegen:



$$C - O + H - Cl = C - H + O - Cl \text{ oder } C - Cl + O - H.$$

Die Umwandlungswärme des Wasserstoffs in Chlor am Kohlenstoff ändert sich nach S. 3 von — 7,4 bis + 17,5; diejenige von Chlor in Wasserstoff am Sauerstoff ist > 34,5; nur der letzte Vorgang wird also stattfinden, wie es die Thatsachen beweisen.

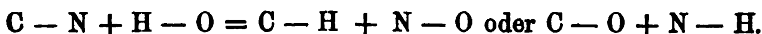
6. Umwandlung einer Kohlenstoffsauerstoff- durch eine Wasserstoffstickstoffbindung, z. B. Umwandlung von Kohlensäure durch Ammoniak: Wasserstoff oder Stickstoff kann sich dem Kohlenstoff anlegen:



$$C - O + H - N = C - H + O - N \text{ oder } C - N + O - H.$$

Die Umwandlungswärme des Wasserstoffs in Stickstoff am Kohlenstoff ändert sich nach S. 156 von — 17,1 bis + 9,8; diejenige von Stickstoff in Wasserstoff am Sauerstoff ist > 34,5; daher wird nur der letztere Vorgang stattfinden, wie es die Thatsachen beweisen.

7. Umwandlung einer Kohlenstoffstickstoff- durch eine Wasserstoffsauerstoffbindung, z. B. Umwandlung von Formamid durch Wasser: Wasserstoff oder Sauerstoff kann sich dem Kohlenstoff anlegen:



$$C - N + H - O = C - H + N - O \text{ oder } C - O + N - H.$$

Die Umwandlungswärme des Wasserstoffs in Sauerstoff am Kohlenstoff ändert sich nach S. 57 u. w. ziemlich stark, bleibt aber immer positiv; diejenige von Sauerstoff in Wasserstoff am Stickstoff ist ebenfalls positiv; nur der letztere Vorgang wird also stattfinden, wie es die Thatsachen beweisen.

Hieraus erklärt sich die Art und Weise, einerseits wie Amide von Nitrilen gespalten werden, anderseits wie sich Wasser den Nitrilen anlegt, wobei Sauerstoff, nicht Wasserstoff sich am Kohlenstoff bindet.

Dem Hauptzwecke dieser Arbeit, das Allgemeine zu suchen, liegt es wohl fern, die Geschichte der organischen Stickstoffverbindungen in Einzelheiten zu berühren; es sei dieselbe nur benutzt zur weiteren Entwicklung der Gesetzmässigkeiten, von denen schon früher die Rede war:

Die beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs in der Bildung und Umwandlung von organischen Stickstoffverbindungen sei in erste Linie gestellt; dieselbe drückt sich, allgemein wie sie schon früher gefunden wurde (bei der Oxydation S. 63—70, bei der Umwandlung von Chlor in Hydroxyl S. 87—88, bei der Umwandlung von Hydroxyl in Chlor S. 95, bei der Chlorirung S. 111—114, bei der Esterbildung S. 135), in den am meisten verschiedenen Richtungen aus, und sei hier deshalb in nachstehenden Unterarten verfolgt:

a. Beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs bei der Umwandlung von organischen Halogenverbindungen durch Ammon.

Die Bemerkung auf S. 287 Theil I, dass $OCCl_2$ und $OC{}^{Cl}_{OCH_3}$ von NH_3 weit leichter umgewandelt werden, als H_3CCl, findet hier ihren allgemeinen Ausdruck in dem Satze, dass Chlorverbindungen (auch Brom- und Jodverbindungen) von Säureradikalen, welche also das Chlor (bezw. Brom und Jod) in der Form $C{}^{O}_{Cl}$ $\left(\text{resp. } C{}^{O}_{Br}, C{}^{O}_{J}\right)$ enthalten, weit leichter von Ammoniak in Amide umgewandelt werden, als Chlorverbindungen von Alkoholradikalen, welche also das Chlor an sauerstofffreien Kohlenstoff gebunden enthalten, in Amine. In schönster Weise dehnt sich so eine in den einfachen Kohlenstoffverbindungen gefundene Eigenschaft über die ganze organische Chemie aus, aber noch mehr: nicht nur unmittelbar am Kohlenstoff, welcher den Sauerstoff trägt, ist deren Einfluss bemerkbar; auch weiter im Molekül, jedoch abgeschwächt, schreitet sie fort; denn wiewohl Zahlen fehlen, so muss doch zugegeben werden, dass Chloressigsäure durch Ammoniak leichter (d. i. schneller unter denselben Umständen von Temperatur und Concentration) in Glycocoll umgewandelt wird, als Chlormethyl in Aethylamin; und noch schlagender zeigt sich dasselbe in der fast gänzlichen Unfähigkeit des Chlorbenzols, sich mit

Ammoniak umzuwandeln in Anilin, während die sauerstoffreiche Nitrogruppe schon im Nitrobenzol die entsprechende Umwandlung, wiewohl schwierig, ermöglicht, die letztere im Dinitrobenzol zu einer bei 100° ziemlich leicht vor sich gehenden Reaction macht, und Trinitrobenzol in dieser Hinsicht fast den oben erwähnten Säurechloriden nahe kommt.

b. Beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs bei der Umwandlung des Hydroxyls und ähnlicher Verbindungen in die Gruppe NH_2.

Auch diesbezüglich wurde schon im I. Theil, S. 288, bemerkt, dass $OC{}^{OH}_{H}$ durch Ammoniak in Formamid verwandelt wird, $H_2C{}^{OH}_{H}$ aber dessen Einwirkung widersteht; dasselbe findet sich wieder in dem allgemeinen Satze, dass eine an oxydirten Kohlenstoff gebundene Hydroxylgruppe (in Säuren also) durch Ammoniak angreifbar ist (unter Amidbildung), während die an sauerstofffreien Kohlenstoff gebundene (in Alkoholen also) ungeändert bleibt. Hier bleibt es jedoch bei dieser Verallgemeinerung auch nicht; die Weise des Angriffs complicirterer Körper durch Ammoniak, oder das Unangegriffenbleiben derselben ist hiermit ebenfalls vorausgesagt. Wenn doch die Bindung von Sauerstoff an oxydirtem Kohlenstoff durch Ammoniak, wie oben gezeigt, loslösbar ist, während diejenige zwischen Sauerstoff und nicht oxydirtem Kohlenstoff widersteht, so können folgende durch Thatsachen gestützte Sätze nicht befremden:

Die Aether werden von Ammoniak nicht gespalten; denn in diesen findet sich ja nur Bindung von Sauerstoff an nicht oxydirten Kohlenstoff vor.

Die Säureanhydride werden von Ammoniak gespalten zu Säure und Amid; in denselben findet sich ja Sauerstoff vor, beiderseits an oxydirten Kohlenstoff gebunden.

Die Ester werden von Ammoniak gespalten, jedoch nicht in Amin und Säure, sondern in Amid und Alkohol; der

Sauerstoff befindet sich hier ja zwischen einem nicht oxydirten und einem oxydirten Kohlenstoffatom; und die letztere Bindung wird durch Sauerstoff gelockert, oder vielmehr Sauerstoff beschleunigt die Reactionen in seiner Umgebung.

c. Beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs bei der Loslösung der Amidgruppe und ähnlicher Gruppen durch Wasser.

Auch hiervon war schon im I. Theil die Rede, indem dort (S. 288) die Spaltbarkeit des Formamids gegenüber der Stabilität des Methylamins durch Wasser hervorgehoben wurde; jetzt sei die Folge davon entwickelt. Die Amide, in welchen sich also die Gruppe NH_2 an oxydirtem Kohlenstoff gebunden vorfindet, werden durch Wasser in Säure und Ammoniak gespalten; die Amine, worin das an NH_2 gebundene Kohlenstoffatom sauerstofffrei ist, sind dieser Umwandlung nicht fähig. Dasselbe findet sich wieder in den Diamiden (folglich auch bei Cyansäure und Harnstoff) und Triamiden, alle werden von Wasser zwischen Stickstoff und dem hier oxydirten Kohlenstoff gespalten; dasselbe findet sich wieder in den Diaminen und Triaminen, alle bleiben mit Wasser in Berührung unangegriffen, weil sie nur Stickstoff an nicht oxydirten Kohlenstoff gebunden enthalten; dasselbe schliesslich findet sich in den Körpern wieder, welche zwischen Amid und Amin stehen, wie früher die Ester zwischen Anhydrid und Aether; die Spaltung durch Wasser findet statt, greift aber gerade diejenige Bindung des Stickstoffs an, welche am oxydirten Kohlenstoff haftet, und lässt die andere unberührt. Wichtig ist es, hinzuzufügen, dass diese beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs auch in Entfernung des genannten Elements sich im Molekül fühlbar macht. Anilin wird von Wasser (Natron) fast nicht in Phenol und Ammoniak gespalten; die sauerstoffreiche Nitrogruppe, sei sie auch entfernt vom Kohlenstoff, woran die Umwandlung bewirkt wird, ändert dieses Verhalten und macht Nitranilin u. s. w. der in Rede stehenden Spaltung fähig.

d. **Beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs bei der Addition an Nitrile.**

Die einfache Umwandlung von Cyanwasserstoff in Formamid durch Aufnahme von Wasser, wozu sämmtliche Nitrile unter Bildung der entsprechenden Amide fähig sind, findet in analoger Weise statt, wenn im Wasser eins oder beide Wasserstoffatome durch andere Gruppen ersetzt sind:



$$R.C \equiv N + HOX = R.CO.NHX$$



und $$R.C \equiv N + YOX = R.CO.NYX.$$

Dabei muss der Sauerstoff von anhaftenden Gruppen (X u. Y) losgerissen werden, und falls diese durch ein darin enthaltenes Kohlenstoffatom an Sauerstoff gebunden sind, ist die Umwandlung nur möglich, wenn genanntes Atom oxydirt ist; so ist Essigsäure z. B. obiger Addition an Acetonitril fähig:



$$H_3C.C \equiv N + HO.C_2H_3O = H_3C.CO.NH.C_2H_3O,$$

Aethylalkohol dazu jedoch ungeschickt; so ist Essigsäureanhydrid dazu fähig:



$$H_3C.C \equiv N + C_2H_3O.O.C_2H_3O = H_3C.CO.NH(C_2H_3O)_2,$$

während essigsaures Aethyl und Aethyläther dasselbe nicht vermögen.

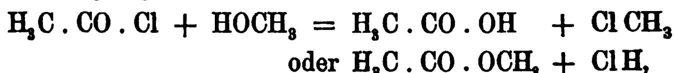
Die Trägheit der Kohlenstoffbindung bei Umwandlung und Bildung von organischen Stickstoffverbindungen sei in zweiter Linie behandelt; allgemein wie der vorige Satz, bis dahin aber bei den Umwandlungen stickstofffreier organischer Verbindungen nicht berücksichtigt, sei hier auch auf dessen Gültigkeit für diese Fälle hingewiesen:

1. Es handelt sich dann darum, im Allgemeinen nachzuweisen, dass, wo zwei Reactionen a priori vor sich gehen können, voraussichtlich von gleichen oder fast gleichen Wärmeentwicklungen begleitet, und wenn in dem einen Falle eine Kohlenstoffbindung losgelöst werden muss, in dem anderen nicht, immer die letztere Reaction stattfindet (der Einfachheit

wegen wird eine allgemeine Reaction im Nachstehenden immer durch den einfachsten Fall ausgedrückt werden):

a. Die Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole

kann voraussichtlich zur Bildung von Säuren und Chloralkyl, oder zu derjenigen von Ester und Salzsäure führen:

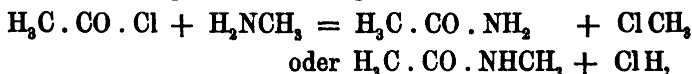


$$H_3C.CO.Cl + HOCH_3 = H_3C.CO.OH + ClCH_3$$
$$\text{oder } H_3C.CO.OCH_3 + ClH,$$

letzteres findet statt, die Kohlenstoffbindung im Alkohol bleibt dabei unverletzt.

b. Die Einwirkung von Säure- und Alkoholchloriden auf primäre und secundäre Amine

kann voraussichtlich zur Bildung zweier Productengruppen führen, welche folgende Gleichungen erläutern:

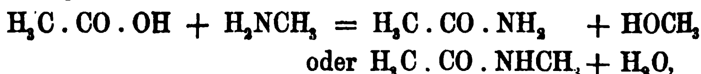


$$H_3C.CO.Cl + H_2NCH_3 = H_3C.CO.NH_2 + ClCH_3$$
$$\text{oder } H_3C.CO.NHCH_3 + ClH,$$

letzteres findet statt, die Kohlenstoffbindungen im Amin bleiben dabei unverletzt.

c. Die Einwirkung von Säuren auf primäre und secundäre Amine

kann voraussichtlich unter Alkohol- und unter Wasserbildung vor sich gehen:

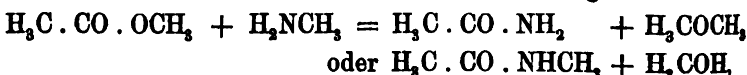


$$H_3C.CO.OH + H_2NCH_3 = H_3C.CO.NH_2 + HOCH_3$$
$$\text{oder } H_3C.CO.NHCH_3 + H_2O,$$

letzteres findet statt, die Kohlenstoffbindungen im Amin bleiben dabei unverletzt.

d. Die Einwirkung von Estern auf primäre und secundäre Amine

kann unter Aether- und unter Alkoholbildung stattfinden:

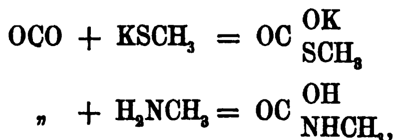


$$H_3C.CO.OCH_3 + H_2NCH_3 = H_3C.CO.NH_2 + H_3COCH_3$$
$$\text{oder } H_3C.CO.NHCH_3 + H_3COH,$$

letzteres geht vor sich, die Kohlenstoffbindung im Amin bleibt dabei unverletzt.

e. **Addition von Mercaptiden, primären und secundären Aminen an die Gruppe C = O**

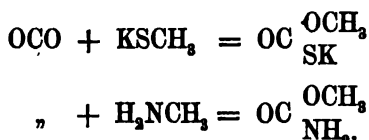
findet statt nach der Gleichung:



$$OCO + KSCH_3 = OC\begin{matrix}OK\\SCH_3\end{matrix}$$

$$\text{„} + H_2NCH_3 = OC\begin{matrix}OH\\NHCH_3\end{matrix},$$

während im Voraus Folgendes möglich war:



$$OCO + KSCH_3 = OC\begin{matrix}OCH_3\\SK\end{matrix}$$

$$\text{„} + H_2NCH_3 = OC\begin{matrix}OCH_3\\NH_2\end{matrix}.$$

f. **Gleiches geht vor sich bei der Addition von Alkoholaten, primären und secundären Aminen an die Gruppe C = S.**

g. **Schliesslich findet sich dasselbe wieder beim Anlegen von Alkoholen, Mercaptanen, primären und secundären Aminen an doppelte oder dreifache Kohlenstickstoffbindung.**

2. Nicht nur in diesem Vorzug einer bestimmten Reactionsrichtung, sondern auch in der Unmöglichkeit oder Schwierigkeit der Umwandlung, wenn sie (zwar der vorigen entsprechend, oder andern, die leicht stattfinden) nur mit Verletzung einer Kohlenstoffbindung vor sich gehen kann; so entspricht der Reactionsgleichung a die bekanntlich nicht ausführbare Einwirkung:

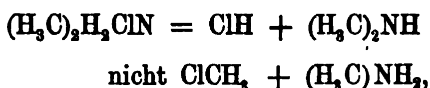


$$H_3C.CO.Cl + H_3COCH_3 = H_3C.CO.OCH_3 + ClCH_3,$$

und es ist leicht, neben b — g Reactionsgleichungen aufzustellen, deren Unausführbarkeit nur durch den Satz von der Trägheit der Kohlenstoffbindung erklärlich ist.

3. Auch hiermit sind die Folgen des oben erwähnten Satzes nicht erschöpft; die Trägheit der Kohlenstoffbindung

drückt sich öfter *in der Spaltungsweise* aus, und dabei wird, wenn zwei Möglichkeiten vorliegen und die Wärmebildung beider voraussichtlich gleich ist, falls die eine die Kohlenstoffbindung unberührt lässt, die andere aber dieselbe loslöst, immer die erstere Möglichkeit verwirklicht werden; so spaltet sich die Chlorverbindung eines substituirten Ammoniums in der Hitze in Salzsäure und in Amin, nicht in Chloralkyl und in Amin oder Ammoniak:



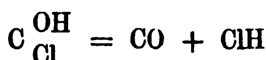
$$(H_3C)_2H_2ClN = ClH + (H_3C)_2NH$$
$$\text{nicht } ClCH_3 + (H_3C)NH_2,$$

im letzten Falle doch würde Kohlenstoffbindung losgelöst werden.

Unschwer liessen sich diese Beispiele vermehren, hier sei diese Folge aber nur andeutungsweise behandelt und als Uebergang benutzt zu einer vierten Anwendung des Satzes *zur Erklärung der Existenzfähigkeit einiger Kohlenstoffverbindungen.*

4. Wenn eine Spaltung, völlig analog einer leicht stattfindenden Umwandlung, nur mit Verletzung einer Kohlenstoffbindung vor sich gehen kann, so findet sie schwierig oder nicht statt, und so stehen neben leicht zersetzbaren Körpern andere zwar von ähnlichem Typus, jedoch sehr stabil.

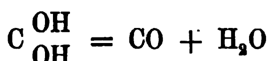
Wo Halogene und Hydroxyl, an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, fast ausnahmslos eine Umwandlung herbeiführen (S. 115):



$$C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = CO + ClH$$

sind die Körper, welche statt H eine Gruppe enthalten, wovon ein Kohlenstoffatom an Sauerstoff des obigen Hydroxyls gebunden ist, sehr stabil, weil die entsprechende Zersetzung hier eine Loslösung von Kohlenstoffbindung fordern würde.

Wo zwei Hydroxylgruppen, an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, sehr oft eine Umwandlung herbeiführen (S. 117):



$$C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = CO + H_2O$$

sind die Körper, welche statt der H-Atome des Hydroxyls Gruppen enthalten, wovon ein Kohlenstoffatom an Sauerstoff gebunden ist, sehr stabil. Kurz sei hinzugefügt, dass eine ähnliche Stabilitätserhöhung sich zeigt in Körpern, welche an denselben Kohlenstoff Cl und NH_2, oder OH und NH_2, oder 2 NH_2 gebunden haben, falls die Wasserstoffatome dieser Gruppen eine der obigen ähnliche Ersetzung erfahren.

Hiermit ist die Anwendung nicht erschöpft; es giebt Körperreihen, deren Repräsentanten nur in der organischen Chemie aufzuweisen sind, und deren Auftreten daselbst nur bei Berücksichtigung des Satzes von der Trägheit der Kohlenstoffbindung erklärlich ist; so kennt man die eigenthümlichen Methylmetallverbindungen u. s. w., während die entsprechenden Wasserstoffmetallverbindungen fehlen, oder oft allmälig zerfallen; voraussichtlich wird dennoch die Affinität der so wasserstoffähnlichen Methylgruppe die des Wasserstoffs zu Metallen nicht übersteigen; nur durch die Trägheit der Kohlenstoffbindung wird die Thatsache erklärt, dass ein allmäliges Zerfallen des Zinkmethyls in Zink und Methyl nicht eintritt. Daneben steht die Existenz und die Stabilität der Sulfonsäuren: es muss befremden, dass die Spaltung von z. B. Methylsulfonsäure in Methylalkohol und Schwefeldioxyd:



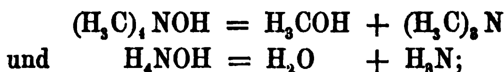
$$H_3C.SO_2.OH = H_3COH + SO_2$$

analog derjenigen von schwefliger Säure in Wasser und Schwefeldioxyd:



$$H.SO_2.OH = H_2O + SO_2$$

so äusserst schwierig stattfindet, wenn hierbei nicht die Trägheit der Kohlenstoffbindung berücksichtigt wird. Daneben steht die Existenz der Ammoniumderivate: es muss auch hier befremden, dass Tetramethylammoniumhydroxyd nicht in Methylalkohol und Trimethylamin zerfällt, wie Tri-, Di-, Monomethyl- und Ammoniumhydroxyd selbst in Wasser und ein Amin:



$$(H_3C)_4NOH = H_3COH + (H_3C)_3N$$

und

$$H_4NOH = H_2O + H_3N;$$

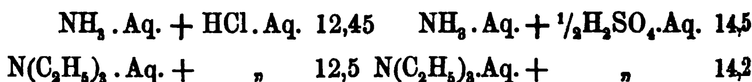
nur das erwähnte Princip erklärt dieses Auftreten derartiger Körper in der organischen Chemie; und daran schliessen sich selbstverständlich die *Phosphoniumderivate* u. s. w.; die *Sulfinderivate* u. s. w.; die *Azoverbindungen* u. s. w.

---

2. Einfluss des Stickstoffs auf die chemische und physikalische Beschaffenheit von Kohlenstoffverbindungen.

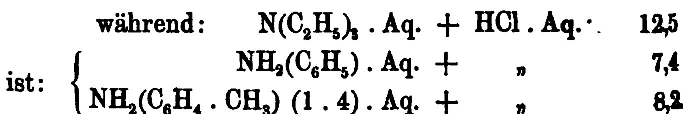
Es seien hier diejenigen Eigenschaftsänderungen vorangestellt, welche, früher als *directe* bezeichnet, von der Anwesenheit des Stickstoffs herrühren und sich äussern in Umwandlungen, die unmittelbar am genannten Elemente selbst vor sich gehen. Zuerst die *alkalischen Eigenschaften der Stickstoffverbindungen*, sämmtlich durch die Wirkung einer vierten und fünften Valenz vom Stickstoff bedingt; als deren Maass seien die Neutralisationswärmen benutzt:

a. Die Neutralisationswärme des Ammoniaks findet sich fast ungeändert da wieder vor, wo *Wasserstoff* des genannten Körpers *durch* die wasserstoffähnliche *Methyl-* (Theil I. 103) resp. Aethylgruppe *ersetzt* ist:



NH_3 . Aq. + HCl . Aq.	12,45	NH_3 . Aq. + $^1/_2H_2SO_4$. Aq.	14,5
$N(C_2H_5)_3$. Aq. + „	12,5	$N(C_2H_5)_3$. Aq. + „	14,2

b. Diese Neutralisationswärme vermindert sich aber da, wo *Wasserstoff* des Ammoniaks *durch eine wasserstoffärmere Gruppe* als die oben bezeichnete, z. B. Phenyl oder Toluyl, *ersetzt* ist:



während:	$N(C_2H_5)_3$. Aq. + HCl . Aq.	12,5
ist:	$NH_2(C_6H_5)$. Aq. + „	7,4
	$NH_2(C_6H_4 . CH_3)$ (1 . 4) . Aq. + „	8,2

c. Diese Neutralisationswärme vermindert sich ferner, wenn Wasserstoff in obiger Gruppe durch Chlor ersetzt wird:

während:	$NH_2(C_6H_5)$		. Aq.	+	HCl . Aq.	7,4
ist:	$NH_2(C_6H_4Cl)$	(1 . 2)	„	+	„	6,3
	„	(1 . 3)	„	+	„	6,6
	„	(1 . 4)	„	+	„	7,2

d. Diese Neutralisationswärme vermindert sich endlich, wenn Wasserstoff in obiger Gruppe durch Sauerstoff ersetzt wird:



$OC(NH_2)_2$. Aq. + HClAq. 0,1.

In Anschluss hieran sei bemerkt, dass auch Sauerstoff, als Nitrogruppe in obige Körper eingeführt, dasselbe bewirkt:

während:	$NH_2(C_6H_5)$. Aq.	+	HCl . Aq.	7,4
ist:	$NH_2(C_6H_4 . NO_2)$. Aq.	+	„	1,8.

e. Die Neutralisationswärmen der Amidosäuren schliesslich dürfen nicht ohne Weiteres mit den vorigen verglichen werden:

Glycocoll	Aq.	+	HClAq.	+	1,1
Alanin	„	+	„	+	0,9
Amidobenzoësäure		+	„	+	2,8.

Die bedeutende Abnahme der s. g. Neutralisationswärme in diesen Fällen weist auf eine Selbstsättigung dieser Säurebasen hin, so dass obige Zahlen nur als Verdrängungswärmen, d. i. als eine Differenz von zwei verschiedenen Neutralisationswärmen, zu betrachten sind.

Diese thermischen Angaben, welche darauf hinweisen, dass die wasserstoffreiche Methylgruppe sich wie Wasserstoff verhält, und die Abwesenheit dieses Elements, sowie das Auftreten von Chlor und von Sauerstoff die basischen Eigenschaften der

organischen Stickstoffverbindungen beeinträchtigt, seien zuerst erklärt, dann weiter entwickelt:

Zur Erklärung sei bezüglich der Gleichheit von Methylgruppe und Wasserstoff auf Theil I. verwiesen (S. 103); bezüglich des Einflusses der angeführten Elemente auf die Beschaffenheit der Stickstoffverbindungen sei bemerkt, dass derselbe sich in den einfachsten Körpern zeigt und demgemäss Ausdruck von so allbekannten Thatsachen ist, dass nur diese Beziehung deren Erwähnung rechtfertigt: Die Beeinträchtigung des basischen Charakters durch Wasserstoffabwesenheit zeigt sich beim Vergleiche von Ammoniak mit Stickstoff selbst, nur ersteres verbindet sich mit Säuren; dieselbe Wirkung, vom auftretenden Chlor und Sauerstoff bedingt, zeigt sich im Chlorstickstoff und in den Stickstoffsauerstoffverbindungen: die Neutralisationswärme des Hydroxylamins (NH_3O) ist nur 9,2, während in der untersalpetrigen, salpetrigen- und Salpetersäure der basische Charakter verschwunden ist.

In dieser Weise auf einfachere Erscheinungen zurückgeführt, also gewissermassen erklärt, sei jetzt die Wirkung der beschriebenen Einflüsse in complicirteren Fällen entwickelt. Gleichheit von Methyl und Wasserstoff äussert sich in der Vergleichbarkeit von Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin mit Ammoniak, jedoch ebenfalls in der Aehnlichkeit von Aethyl und Methyl u. s. w., kurz sämmtliche Amine der Fettreihe kommen demnach in basischen Eigenschaften dem Ammoniak nahe, wie es die Thatsachen auch beweisen.

Die Abnahme der Alkalinität mit derjenigen des Wasserstoffgehalts zeigt sich zuerst in leichterer Zersetzbarkeit der Salze durch Wasser oder in gänzlicher Unfähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden; ersteres findet sich vor beim Cyanwasserstoff, bei den Nitrilen und bei den Carbylaminen, welche alle vier Wasserstoffatome weniger enthalten, als die entsprechenden Amine der Fettreihe, beim Cardiimid u. s. w.; letzteres beim Azobenzol ($C_6H_5 . N = N . C_6H_5$), beim Diazobenzolimid

$\left(C_6H_5 . N\langle\begin{smallmatrix}N\\ \|\\ N\end{smallmatrix}\right)$, u. s. w. Wichtig ist es, hierbei zu bemerken, dass die Wirkung der Wasserstoffabwesenheit am kräftigsten ist, wenn sie in der unmittelbaren Nähe von beeinflusstem Stickstoff sich zeigt. So ist beim Anilin, welches acht Wasserstoffatome weniger enthält, als Hexylamin, die Neutralisationswärme auf 7,4 von höchstens 12,4 (Neutralisationswärme des Ammoniaks), also höchstens um 5 heruntergekommen; dieser Wasserstoff wurde aber nicht (auch nicht theilweise) dem Stickstoff selbst entnommen; dann eben ist die Wirkung kräftiger: zwei Wasserstoffatome, hier entzogen, bewirken ein Herunterkommen von mindestens 7,4, da Azobenzol sich mit Säuren nicht mehr verbindet. Dasselbe stellt sich heraus beim Vergleiche der isomeren Nitrile und Carbylamine, z. B.:



$$H_3C . C\equiv N \text{ und } H_3C . N = C,$$

beide sind gleich arm an Wasserstoff; in letztgenannten Körpern befindet sich der Stickstoff jedoch in dessen Nähe; eben deshalb ist auch die Fähigkeit zur Verbindung mit Säuren bei den Carbylaminen bedeutend grösser.

Die oben erwähnte Abnahme der Alkalinität zeigt sich in zweiter Linie in der Aufnahme von weniger Säuremolekülen, als dem Stickstoffgehalte entspricht: während bei den Polyaminen der Aethylenreihe immer die Zahl der bindbaren Salzsäuremoleküle derjenigen der Stickstoffatome gleich ist, nimmt diese Zahl bei wasserstoffärmeren Körpern ab: so verbinden sich das Hexamethylenamin $(H_2C)_6N_4$, die Cyanamide $(N\equiv C . NHX)$, die Amidine $\left(H . C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}, \text{ u. s. w.}\right)$, die Guanidine $\left(HNC\begin{smallmatrix}NH_2\\ NH_2\end{smallmatrix} \text{ u. s. w.}\right)$, die Hydrazine $(H_2N . NH_2$ u. s. w.) u. s. w. nur mit einem Moleküle Salzsäure.

Die Wirkung des Chlors dehnt sich in gleicher Weise durch die organischen Stickstoffverbindungen aus; dem Chlor-

cyan geht die Fähigkeit der Blausäure zur Bindung von Chlorwasserstoff ab; die gechlorten Amine ($CH_3 . NCl_2$ u. s. w.), die Amidchloride und die Imidchloride $\left(X . C \begin{matrix} Cl_2 \\ NH_2 \end{matrix} \text{ und } X . C \begin{matrix} Cl \\ \lessgtr NH \end{matrix}\right)$ werden ohne Zweifel dasselbe zeigen.

Allgemeiner jedoch, weil mehr Thatsachen vorliegen, lässt sich dasselbe beim Sauerstoff verfolgen: Tritt dieses Element in organischen Verbindungen am Stickstoff selbst auf, so ist dessen Einfluss so gross, dass sofort alle Fähigkeit zur Bindung an Säuren verschwunden ist; sie geht den Nitroverbindungen, den Nitrosoverbindungen, den Nitrolsäuren und den Azoxyverbindungen gänzlich ab; an denselben Kohlenstoff gebunden ist der Einfluss kräftig, jedoch schwächer, als im obigen Falle: die Amide $\left(X . C \begin{matrix} O \\ NH_2 \end{matrix}\right)$ können sich noch mit Säuren verbinden, die Cyansäure (OCNH) ebenfalls, doch öfter werden die Verbindungen von Wasser zersetzt, und vom Harnstoff $\left(OC \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right)$ wird nur ein Salzsäuremolekül aufgenommen; weiter im Molekül gebunden übt der Sauerstoff immer noch den ähnlichen Einfluss aus, wie die thermischen Angaben bezüglich des Nitranilins und Anilins beweisen, jedoch in einem bedeutend geringeren Grade, so dass derartige Körper noch als starke Basen auftreten können, z. B. Oxäthylamin u. s. w.

In nächstem Zusammenhange mit der Fähigkeit, sich an Säuren zu binden, steht diejenige der stickstoffhaltigen Körper, sich Jodalkylen u. s. w. anzulegen, und die Nothwendigkeit dieses Zusammentreffens erhellt sofort, wenn man berücksichtigt, dass bei diesem Anlegen wesentlich ein am Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch das Alkyl ersetzt wird und das Product sich dann mit einer Säure (Jodwasserstoff) verbindet; ersterer Ersatz bewirkt, wie erwähnt, in der Alkalinität keine Aenderung; ist also die Stickstoffverbindung eine starke Base, so wird die Verbindung mit Jodalkylen leicht stattfinden, sonst schwierig oder nicht

Obiges lässt sich also hier in Hauptzügen wiederholen, nur geht hier Aenderung einer Bindung am Kohlenstoff vor sich, wodurch die entsprechenden Reactionen hier langsamer weiter schreiten.

Eine dritte directe Wirkung des Stickstoffs in organischen Verbindungen besteht in einer Reihe von Umwandlungen, welche am Stickstoff vor sich gehen können, in so weit genanntes Element nicht ganz an Kohlenstoff gebunden ist. Wichtig ist der Nachweis, dass sich in diesen Umwandlungen die chemische Natur des Stickstoffs verräth:

a. Die Affinität zum Wasserstoff ist beim Stickstoff bekanntlich grösser, als zum Sauerstoff, beim Kohlenstoff umgekehrt: Oxydation von organischen Verbindungen, welche beide Elemente an Wasserstoff gebunden enthalten (z. B. von Aethylamin), liefert demgemäss niemals Nitroverbindungen (also Nitroäthan), öfters findet sogar die Oxydation am Kohlenstoff statt (Bildung von Essigsäure und Ammoniak); Reduction von organischen Verbindungen, welche beide Elemente an Sauerstoff gebunden enthalten (z. B. von Nitrosomalonsäure), entnimmt demgemäss zuerst den am Stickstoff haftenden Sauerstoff (B. B. VIII, 1237).

b. Die Affinität zum Wasserstoff ist beim Stickstoff bekanntlich grösser als zum Chlor. Demzufolge giebt sich die Verbindung $C_2H_5Cl_2N$, aus Aethylamin und Chlorkalk erhalten, sofort als ein Körper zu erkennen, welcher Chlor an Stickstoff gebunden enthält: er wirkt kräftig chlorsubstituirend und wandelt Essigsäure in Chloressigsäure um, unter Rückbildung von Aethylamin (B. B. IX, 143).

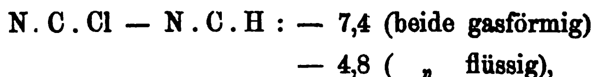
c. Ammoniak kann bekanntlich statt Wasserstoff Metalle aufnehmen bei Berührung mit deren Oxyden; dasselbe Verhalten zeigen diejenigen organischen Stickstoffverbindungen, in welchen an Stickstoff noch Wasserstoff gebunden ist. Unter Mitwirkung von Sauerstoff kann dies sogar der Verbindung einen bestimmten Säurecharakter mittheilen, so den Amiden, welche die Gruppe $OCNH_2$ enthalten, einigermaassen, den

Imiden, welche die Gruppe $(OC)_2 = NH$ enthalten, und der Cyansäure (OCNH) in starkem Grade.

d. Dass schliesslich die Umwandlungen, falls von gleicher Wärmebildung begleitet, wenn am Stickstoff vor sich gehend, schneller stattfinden, als am Kohlenstoff, beweist wohl die Bildung des Körpers $H_5C_2.NCl_2$ aus Aethylamin und Chlorkalk; der Eintritt von Chlor am Kohlenstoff unter Bildung von $H_3Cl_2C_2 . NH_2$ wäre unbedingt von grösserer Wärmebildung begleitet, findet dennoch nicht statt, oder tritt in den Hintergrund (B. B. IX, 143).

In zweiter Linie seien diejenigen Wirkungen des Stickstoffs betrachtet, welche, früher als indirecte bezeichnet, sich äussern in Umwandlungen, die zwar nicht am Stickstoff selbst, jedoch in dessen Nähe stattfinden und durch dessen Anwesenheit einen anderen Charakter erhalten haben.

Die Umwandlung von Wasserstoff in Chlor am Kohlenstoff, in den Kohlenwasserstoffen von Wärmeentwicklung begleitet, geht am stickstofftragenden Kohlenstoff, an der Cyangruppe also, mit Wärmeabsorption gepaart (S. 3):



während in thermischer Hinsicht die Umwandlung von Wasserstoff in Jod eine ähnliche, wiewohl geringere Aenderung erfahren hat (S. 43); hierbei sei daran erinnert, dass Stickstoff selbst an Wasserstoff statt Halogenen weit den Vorzug giebt.

Mit dieser Zeichenumkehr der Wärmebildung bei Eintritt von Chlor statt Wasserstoff kehrt auch das Zeichen der Siedepunktsänderung um (im Allgemeinen steigt der Siedepunkt mit der Bildungswärme); während allgemein die Substitution von Wasserstoff durch Chlor den Siedepunkt erhöht, ist beim Cyanwasserstoff das Umgekehrte der Fall:





Dass auch Stickstoff, wenngleich entfernt gebunden, einen ähnlichen Einfluss ausübt, lehren die Siedepunkte des Acetonitrils und der Substitutionsproducte desselben:

$NC.CH_3$	82°	$NC.CH_2Cl$	124½°
$NC.CHCl_2$	113½°	$NC.CCl_3$	83½°.

Besonders sei hervorgehoben, dass sich der Stickstoff, im letzten Falle entfernt gebunden, zwar ähnlich, doch weniger kräftig äussert. Um davon den Nachweis zu liefern, sei die hier erwähnte Siedepunktsänderung verglichen mit derjenigen, welche stattfindet, wenn sich an der Stelle von Stickstoff andere Elemente vorfinden, z. B. die Gruppe H_2Cl:

Erster Fall: Siedepunktsänderung

ohne Stickstoff:	H_3CCl	— 20°	H_2CCl_2	40°	+ 60°
mit „	NCH	26°	NCCl	13°	— 13°
				Unterschied	73°

Zweiter Fall: Siedepunktsänderung

ohne Stickstoff:	$H_2ClC.CH_3$	12°	$H_2ClC.CH_2Cl$	72°	+ 60°
	„ CH_2Cl	72°	„ $CHCl_2$	114°	+ 42°
	„ $CHCl_2$	114°	„ CCl_3	128°	+ 14°
				Im Mittel	+ 39°
mit „	$NC.CH_3$	82°	$NC.CH_2Cl$	124°	+ 42°
	„ CH_2Cl	124°	„ $CHCl_2$	113°	— 11°
	„ $CHCl_2$	113°	„ CCl_3	83°	— 30°
				Im Mittel	0°

Unterschied: 39°.

Beim direct gebundenen Stickstoff ist der Unterschied also 73°; beim indirect gebundenen nur 39°.

Höchst merkwürdig äussert sich in zweiter Linie die indirecte Wirkung des Stickstoffs im Säurecharakter des Cyanwasserstoffs; die Abwesenheit von Wasserstoff, welche, wie früher bemerkt, die Gruppe — C≡CH zur Umwandlung ihres Wasserstoffs mit Metallen

befähigt (S. 153), wird hier durch Anwesenheit von Stickstoff gestützt; was die eigenthümliche Vorliebe des Cyanwasserstoffs für die Oxyde der Schwermetalle betrifft, so sei erwähnt, dass dieselbe auch schon bei den Körpern mit der Gruppe — $C \equiv CH$, anderseits bei der Stickstoffverbindung Ammoniak wiedergefunden wird.

Die stickstoffhaltige Nitrogruppe schliesslich zeigt in ihrer indirecten Wirkung die grösste Uebereinstimmung mit Sauerstoff, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

a. Die Nitrogruppe befähigt die Wasserstoffatome in ihrer Umgebung zum Umtausch mit Metallen, z. B. im Nitromethan; wie schon früher bemerkt (S. 155), hemmt das zuerst eingetretene Metallatom diese Fähigkeit, und von den drei sonst gleich gebundenen Wasserstoffatomen wird nur eins ersetzt. Dass diese Wirkung der Nitrogruppe mit der Entfernung abnimmt, zeigen Nitroäthan und andere Körper, welche am nitrirten Kohlenstoff und weiter in der Verbindung Wasserstoff gebunden enthalten: nur ersterer ist durch Metalle ersetzbar. Dass diese Wirkung jedoch in einiger Entfernung nicht ganz verloren gegangen, sondern nur zu schwach ist, um jene Ersetzbarkeit zu vermitteln, zeigt einerseits Phenol (u. A.), das durch Eintritt einer Nitrogruppe, zwar entfernt vom Kohlenstoff, welcher das Hydroxyl trägt, dennoch eine höhere Fähigkeit erhält zur Salzbildung, und andererseits Anilin (u. A.), das umgekehrt Alkalinität dadurch einbüsst.

b. Die Nitrogruppe beschleunigt, wie Sauerstoff, die Umwandlungen in ihrer Umgebung; dies fand schon früher Erwähnung. Die nitrirten Benzolderivate wandeln sich in den verschiedensten Richtungen leichter um: Chlor erhält die Fähigkeit, durch Wasser in Hydroxyl, durch Ammoniak in Amid verwandelt zu werden, Methoxyl (OCH_3) wird durch Wasser und Ammoniak in gleichem Sinne verändert, die Amingruppe wird von Wasser als Ammoniak losgerissen u. s. w. (Austen, Nitroverbindungen).

V.

Die Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff.

Indem nach Maassgabe des früheren Verfahrens zunächst die Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff (kurzweg Kohlenstoffbindung) von chemischer Seite betrachtet wird, zerfällt diese erste Unterabtheilung in zwei Hälften:

1. Das Entstehen der Kohlenstoffbindung.
2. Das Zerfallen der Kohlenstoffbindung.

---

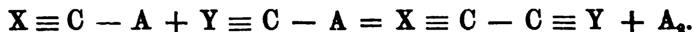
1. Das Entstehen der Kohlenstoffbindung.

Diese wichtigste Aufgabe der organischen Chemie bietet auch die grössten Verwicklungen, hauptsächlich deshalb, weil hier Nebeneinflüsse, früher mehr beiläufig wirksam, fast in den Vordergrund treten. Schon da, wo es die Bindung von Chlor an Kohlenstoff galt, wurde auf die Wirkung hingewiesen, welche von anderweitig an Kohlenstoff gebundenen Elementen auf die Lockerheit u. s. w. dieser Bindung ausgeübt wird (S. 8); dasselbe fand sich überall wieder, nur war es schon bei Erörterung der Bindung von Stickstoff an Kohlenstoff nothwendig, ein Zweites mit in Betracht zu ziehen, und zwar dasjenige, was an Stickstoff gebunden ist, denn auch das übt einen ähnlichen Einfluss aus (S. 157). Hier, wo es die Kohlenstoffbindung gilt, treten beide Wirkungen, herrührend von demjenigen, was an beide Kohlenstoffatome gebunden ist, in gleichem Grade auf, und zugleich in hohem Grade, weil die hohe Werthigkeit des genannten Elements das Binden einer grossen Menge von beeinflussenden Gruppen oder Atomen ermöglicht.

Das Entstehen der einfachen Kohlenstoffbindung (C — C) stellt sich in den Vordergrund, und die Behandlung dieses Gegenstandes zerfällt weiter in folgende Theile:

a. Das Entstehen der einfachen Kohlenstoffbindung durch Absonderung von an Kohlenstoff gebundenen Elementen als solchen;
b. Dasselbe durch Absonderung von an Kohlenstoff gebundenen Elementen oder Gruppen als Verbindungen;
c. Dasselbe durch Addition von Kohlenstoffverbindungen;
d. Die Hülfsmittel, welche obige Reactionen erleichtern.

a. Die oben umschriebene einfachste Form des Entstehens einer einfachen Kohlenstoffbindung findet ihren Gesammtausdruck in folgender Gleichung:



$$X \equiv C - A + Y \equiv C - A = X \equiv C - C \equiv Y + A_2.$$

Es sei zunächst das Princip festgestellt, durch welches eine Vergleichung der Fähigkeit der verschiedenen hierhergehörigen Methoden ermöglicht wird: Zwischen zwei der oben bezeichneten Reactionen, z. B.:

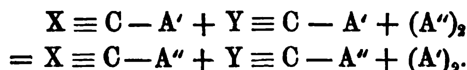


$$X \equiv C - A' + Y \equiv C - A' = X \equiv C - C \equiv Y + (A')_2 \quad \text{(a)}$$



und $X \equiv C - A'' + Y \equiv C - A'' = X \equiv C - C \equiv Y + (A'')_2$ (b)

giebt es immer eine derartige Beziehung, dass die eine (a) aufgefasst werden kann als die andere (b), begleitet von einer Nebenreaction:



$$X \equiv C - A' + Y \equiv C - A' + (A'')_2$$
$$= X \equiv C - A'' + Y \equiv C - A'' + (A')_2.$$

Je nachdem diese Nebenreaction ausführbar (von Wärmeentwicklung begleitet) oder unausführbar (von Wärmeabsorption begleitet) ist, wird im Allgemeinen die eine Reaction leichter vor sich gehen, als die andere, oder umgekehrt.

Der Hauptsache nach wird also die Möglichkeit dieser Umwandlung festgestellt durch die Affinität des Kohlenstoffs zum Elemente, das hier mit A bezeichnet wird. Im grossen Ganzen verhält es sich auch so, und es ist nur nöthig, die früheren Erörterungen über genannte Affinität zu berücksichtigen, um einen im Allgemeinen richtigen Einblick in die Möglichkeit obiger Reactionen zu gewinnen.

Sauerstoff, welcher von den verschiedenen Elementen die grösste Zuneigung zum Kohlenstoff hat, ist demgemäss unfähig, mittelst des obigen Abspaltens Kohlenstoffbindung zu bewirken.

Chlor, dessen Affinität zum Kohlenstoff derjenigen des Sauerstoffs nachsteht (S. 82 und 83), eignet sich schon zum Abspalten im obigen Sinne, jedoch sehr vereinzelt, und zwar bei der Umwandlung von Chlorkohlenstoff (CCl_4) in der Hitze:



$$2\,CCl_4 = Cl_3CCCl_3 + Cl_2,$$

wobei die grosse Anhäufung von Halogenen die Chlorkohlenstoffbindung lockert (Theil I, S. 149; Theil II, S. 8).

Brom, wiederum dem Kohlenstoff weniger fest anhaftend als Chlor (S. 34), zeigt dasselbe Verhalten:



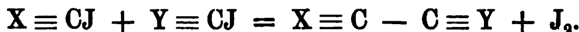
$$2\,CBr_4 = Br_3CCBr_3 + Br_2$$

und wie zu erwarten, findet da, wo ein Abspalten von Chlor oder von Brom möglich ist (in CCl_3Br), das letztere statt:



$$2\,Cl_3CBr = Cl_3CCCl_3 + Br_2.$$

Jod, das wieder dem Brom nachsteht (S. 46), scheint fast allgemein zu einer Umwandlung im obigen Sinne geneigt, ausdrückbar durch die allgemeine Gleichung:



$$X \equiv CJ + Y \equiv CJ = X \equiv C - C \equiv Y + J_2.$$

Wasserstoff findet nach früheren Betrachtungen seine Stelle zwischen Brom (S. 30) und Jod (S. 43), und wirklich ist auch der Wasserstoff sehr oft zu einer Abspaltung fähig, welche einfache Kohlenstoffbindung bewirkt: so giebt das Methan beim Erhitzen Acetylen und deshalb wohl zuerst Dimethyl; ameisensaures Kalium giebt Oxalat; Cyanwasserstoff etwas Cyan, Alles unter Abspaltung von Wasserstoff. Dasselbe wiederholt sich in complicirteren Verbindungen und in dieser Beziehung sei hervorgehoben, dass die in Rede stehende Abspaltung sehr leicht am Benzolkern stattfindet. Wichtiger als das Eingehen hierauf ist das Nachweisen der Verschiedenartigkeit dieser Reactionen in den einfachsten Fällen durch Angabe der

sehr verschiedenen Wärmeentwicklungen, von denen dieselben begleitet sind in verwirklichten und nicht verwirklichten Umwandlungen:

$2\,CH_4$	=	$H_3C\,.\,CH_3 + H_2$	$25{,}67 - 2 \times 20{,}15$	$= -14{,}63$	
$C_2H_6 + CH_4$	=	$H_5C_2\,.\,CH_3 + H_2$	$30{,}82 - (25{,}67 + 20{,}15)$	$= -15$	
$C_2H_4 + CH_4$	=	$H_3C_2\,.\,CH_3 + H_2$	$0{,}76 - (-4{,}16 + 20{,}15)$	$= -15{,}23$	
$H_4CO + CH_4$	=	$H_3C\,.\,CH_2OH + H_2$	$64{,}4 - (53{,}6 + 22)$	$= -11{,}2$	(gasf.).
$2\,H_4CO$	=	$HOH_2C\,.\,CH_2OH + H_2$	$111{,}7 - 2 \times 62$	$= -12{,}3$	(flüss.).
$H_2CO_2 + CH_4$	=	$H_3C\,.\,CO_2H + H_2$	$109{,}9 - (87{,}4 + 22)$	$= +0{,}5$	(gasf.).
$2\,H_2CO_2$	=	$HO_2C\,.\,CO_2H + H_2$	$197 - 2 \times 95{,}5$	$= +6$	(fest.).
$2\,HCO_2K$	=	$KO_2C\,.\,CO_2K + H_2$	$323{,}6 - 2 \times 154{,}8$	$= +14$	„
$2\,HCN$	=	$NC\,.\,CN + H_2$	$-74{,}6 - 2 \times -28{,}6$	$= -17{,}4$	(gasf.).

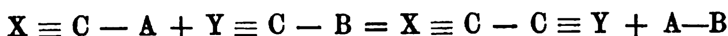
In der Abänderung dieser Zahlenwerthe zeigt sich die oben erwähnte fast in den Vordergrund tretende Wirkung des am Kohlenstoff Gebundenen; die Zahlen bleiben sich ziemlich gleich, wenn es sich um Kohlenwasserstoffe handelt (— 14,63 bis — 15,23) und das am Kohlenstoff Gebundene in allen Fällen hauptsächlich dasselbe, nämlich Wasserstoff ist; wird letztgenanntes Element theilweise von Sauerstoff verdrängt, in den Alkoholen, so ändern sich obige Werthe (— 11,2 bis — 12,3); nimmt die Sauerstoffmenge zu, in den Säuren, so tritt die Aenderung noch stärker hervor (+ 0,5 bis + 6) u. s. w.

Die Metalle, welche in vielen Fällen (wie im Zinkmethyl) eine geringere Affinität zum Kohlenstoff haben als Wasserstoff, müssen zu obigen Abspaltungen fähig sein, die Schwermetalle besser als die Leichtmetalle:


$$Cy_2 + Hg \quad 25{,}2 \qquad Cy_2 + K_2 \quad 137,$$

wirklich gehen derartige Metallabspaltungen unter Kohlenstoffbindung vor sich; das Cyanquecksilber zerfällt in der Hitze theilweise in Cyan und Quecksilber, während das Cyankalium dazu nicht fähig ist; das Zinkmethyl giebt unter ähnlichen Umständen Zink ab, wohl unter Bildung von Dimethyl, das Jodquecksilberäthyl ($JHgC_2H_5$) giebt unter Lichteinwirkung Diäthyl, das Quecksilberphenyl in der Hitze Diphenyl u. s. w.

b. Das Entstehen der einfachen Kohlenstoffbindung durch Absonderung von an Kohlenstoff gebundenen Elementen oder Gruppen als Verbindungen. Auch diese Entstehungsweisen der Kohlenstoffbindung finden in einer allgemeinen Gleichung ihren Gesammtausdruck:


$$X \equiv C - A + Y \equiv C - B = X \equiv C - C \equiv Y + A - B$$

und darin spricht sich scharf Dasjenige aus, was diese Bildungsweisen als die complicirteren in zweite Linie stellte: zunächst werden hier die beiden Kohlenstoffatome nicht von demselben Elemente (resp. derselben Gruppe) losgerissen, sodann begleitet die Bildung einer Verbindung (A—B) das Entstehen der Kohlenstoffbindung.

Ueber die Leichtigkeit, womit eine derartige complicirtere Reaction stattfinden wird, lässt sich jedoch ein allgemeiner Einblick gewinnen, wenn obige in allgemeiner Form ausgedrückte Umwandlung in zwei andere gespalten wird, welche folgende Gleichungen darlegen:



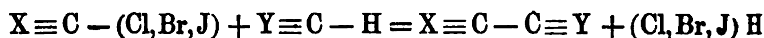
$$(1)\quad Y \equiv C - B + A_2 = Y \equiv C - A + AB$$



$$(2)\quad X \equiv C - A + Y \equiv C - A = X \equiv C - C \equiv Y + A_2.$$

Offenbar drücken beide zusammen denselben Vorgang aus; dieser wird dadurch aber zerlegt in zwei andere, von denen schon die Rede war: (1) drückt die gegenseitige Verdrängung von Elementen am Kohlenstoff aus unter Bindung des Verdrängten, wie Chlorsubstitution u. s. w.; (2) ist Ausdruck der zuerst behandelten Bildungsweisen einer Kohlenstoffbindung. Von diesem Gesichtspunkte aus seien die hauptsächlichen hierher gehörigen Methoden betrachtet:

Das Entstehen der Kohlenstoffbindung durch Abspaltung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff findet seinen allgemeinen Ausdruck in:



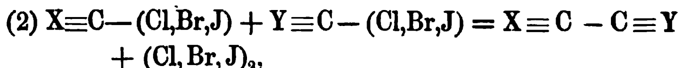
$$X \equiv C - (Cl, Br, J) + Y \equiv C - H = X \equiv C - C \equiv Y + (Cl, Br, J)H$$

wendet man hierauf die oben umschriebene Methode der Zerlegung an, so finden diese Reactionen sofort ihre Stelle zwischen den früher behandelten:

Einerseits lassen sich dieselben in Beziehung bringen zu der Methode der Kohlenstoffbindung durch Halogenabspaltung:



$$(1)\quad Y \equiv C - H + (Cl, Br, J)_2 = Y \equiv C - (Cl, Br, J) + (Cl, Br, J)H$$

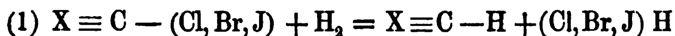


$$(2)\quad X \equiv C - (Cl, Br, J) + Y \equiv C - (Cl, Br, J) = X \equiv C - C \equiv Y + (Cl, Br, J)_2,$$

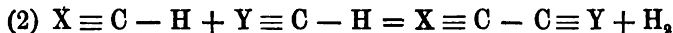
und da die Reaction (1) für Chlor (S. 4) und für Brom (S. 30) im Allgemeinen leicht stattfindet, für Jod (S. 43) dagegen nicht, so lässt sich erwarten, dass die Kohlenstoffbindung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff leichter vor sich gehen wird, als diejenige unter Abspaltung von Chlor; dasselbe ist zu erwarten beim Vergleich von Bromwasserstoff- und Brom-

abspaltung; das Umgekehrte jedoch bei demjenigen von Jodwasserstoff- und Jodabspaltung.

Anderseits lassen sich die Reactionen in Beziehung bringen zu der Methode der Kohlenstoffbindung durch Wasserstoffabspaltung:



$$(1)\ X \equiv C - (Cl, Br, J) + H_2 = X \equiv C - H + (Cl, Br, J)\,H$$

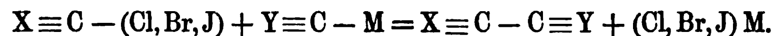


$$(2)\ X \equiv C - H + Y \equiv C - H = X \equiv C - C \equiv Y + H_2$$

und da die Reaction (1) für Chlor (S. 15), Brom (S. 30) und Jod (S. 43), zumal im ersten Falle zu verwirklichen, und, soweit nachweisbar, auch im letzten Falle noch von Wärmebildung begleitet ist, so sind sämmtliche Methoden (zumal die Salzsäureabspaltung) besser zum Binden von Kohlenstoff geeignet, als diejenige, welche von Wasserstoffabspaltung begleitet ist, theilweise jedoch nach dem Vorhergehenden weniger fähig als Jodabspaltung.

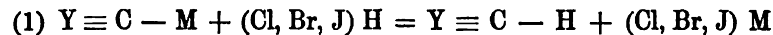
Da diese Reactionen der Mehrzahl nach ausgeführt wurden unter Mitbenutzung eigenthümlicher Hülfsmittel, so wird davon nachher die Rede sein.

Das Entstehen der Kohlenstoffbindung durch Abspaltung von Chlor-, Brom- und Jodmetall findet seinen allgemeinen Ausdruck in:



$$X \equiv C - (Cl, Br, J) + Y \equiv C - M = X \equiv C - C \equiv Y + (Cl, Br, J)\,M.$$

Ein allgemeines Urtheil über die Möglichkeit dieser Reaction lässt sich dadurch gewinnen, dass dieselbe in zwei andere, welche schon besprochen sind, gespalten wird:



$$(1)\ Y \equiv C - M + (Cl, Br, J)\,H = Y \equiv C - H + (Cl, Br, J)\,M$$



$$(2)\ X \equiv C - (Cl, Br, J) + Y \equiv C - H = X \equiv C - C \equiv Y + (Cl, Br, J)\,H$$

Die Reaction (2) ist diejenige, von welcher oben die Rede war, und (1) ist nichts anderes, als die Umwandlung einer Kohlenstoffmetallverbindung (wie Zinkmethyl) durch resp. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, welche bekanntlich im Allgemeinen leicht stattfindet. Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass diese Reaction in den drei Fällen leichter vor sich geht,

als die durch (2) ausgedrückte, und da diese mit Jodabspaltung fast vergleichbar war, sehr allgemein stattfinden muss.

Hiermit finden zwei diese Reaction berührende Fragen ebenfalls ihre einfache Lösung, namentlich die Frage nach der verschiedenen Anwendbarkeit von Verbindungen leichterer und schwererer Metalle und von denjenigen der verschiedenen Halogene. Es handelt sich zur Beantwortung nur um die Leichtigkeit, womit in diesen Fällen die Reaction (1) vor sich geht. Letztere scheint sich im Allgemeinen bei den Verbindungen schwerer Metalle schwieriger zu vollziehen, nur für die Cyanmetalle liegen thermische Angaben vor, welche die Berechnung der Wärmeentwicklung der Reaction (1) ermöglichen, also für den besonderen Fall:



$$N \equiv C - M + (Cl, Br, J) H = N \equiv C - H + (Cl, Br, J) M$$

Diese Angaben sind im Folgenden schematisch zusammengestellt, worin Kalium als Vertreter der Leicht-, Quecksilber als derjenige der Schwermetalle auftritt:

	HCl	HBr	HJ
KCN	23	27	26
Hg $^1/_2$ CN	6	13	19

Scharf zeigt sich hier der Vorzug von Verbindungen mit Leichtmetallen, und nochmals sei betont, dass wohl hierin die Bildung von Cyaniden bei Gebrauch von Cyankalium, von Carbylaminen bei demjenigen von Cyansilber ihren Grund findet (Theil I, S. 224). Auch die Rolle der verschiedenen Halogene drückt sich in obigen Zahlen aus; bei Anwendung von Verbindungen schwerer Metalle hat der Gebrauch von Jodverbindungen einen Vorzug vor demjenigen von Brom- und dieser vor demjenigen von Chlorverbindungen; bei Anwendung von Verbindungen leichter Metalle scheint dieser Vorzug thermisch nicht zu bestehen; nur sei berücksichtigt, dass Jod, auch wenn die Reaction damit keinen thermischen Vorzug hat, zu Umwandlungen besonders fähig ist (S. 51).

Das Entstehen der Kohlenstoffbindung durch Abspaltung von Wasser findet seinen allgemeinen Ausdruck in:



$$X \equiv C - OH + Y \equiv C - H = X \equiv C - C \equiv Y + H_2O.$$

Leicht findet auch diese Reaction ihre Stelle, indem man dieselbe mit der vorletzten vergleicht, und zwar speciell mit der Methode zur Bildung der Kohlenstoffbindung unter Salzsäureabspaltung; sie wird damit in Beziehung gestellt, indem man sich dieselbe wieder in zwei Phasen vor sich gehend denkt:



$$(1)\ X \equiv C - OH + HCl = X \equiv C - Cl + H_2O,$$

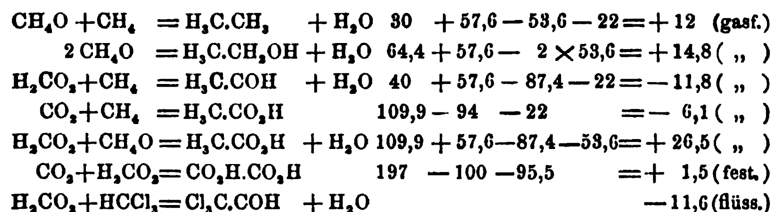


$$(2)\ X \equiv C - Cl + Y \equiv C - H = X \equiv C - C \equiv Y + HCl.$$

Der erstere dieser beiden Vorgänge wurde S. 83 behandelt und findet im Allgemeinen (S. 85) unter unbedeutendem Energieaufwande statt, wodurch sich diese Methode zur Bildung einer Kohlenstoffbindung neben diejenige stellt, welche unter Salzsäureabspaltung vor sich geht.

Auch von diesen Reactionen, der Mehrzahl nach unter Mitbenutzung eigenthümlicher Hülfsmittel ausgeführt, wird nachher die Rede sein.

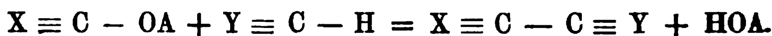
Es seien hier nur die bis jetzt bekannten thermischen Angaben zusammengestellt:



$CH_4O + CH_4$	$= H_3C.CH_3$	$+ H_2O$	30 + 57,6 — 53,6 — 22	= + 12	(gasf.)
$2\,CH_4O$	$= H_3C.CH_2OH$	$+ H_2O$	64,4 + 57,6 — 2 × 53,6	= + 14,8	(„)
$H_2CO_2 + CH_4$	$= H_3C.COH$	$+ H_2O$	40 + 57,6 — 87,4 — 22	= — 11,8	(„)
$CO_2 + CH_4$	$= H_3C.CO_2H$		109,9 — 94 — 22	= — 6,1	(„)
$H_2CO_2 + CH_4O$	$= H_3C.CO_2H$	$+ H_2O$	109,9 + 57,6 — 87,4 — 53,6	= + 26,5	(„)
$CO_2 + H_2CO_2$	$= CO_2H.CO_2H$		197 — 100 — 95,5	= + 1,5	(fest.)
$H_2CO_2 + HCCl_3$	$= Cl_3C.COH$	$+ H_2O$		— 11,6	(flüss.)

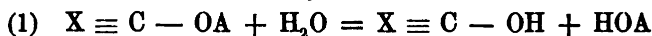
Es zeigt sich hier wieder die Abänderung der Zahlen, welche beim Entstehen der Kohlenstoffbindung durch Wasserstoffabspaltung nachgewiesen wurde; im Mittel sind jedoch diese Werthe (+ 3) grösser als diejenigen bei Wasserstoffabspaltung (— 7), was dem betonten leichteren Verlaufe dieser Reaction im Allgemeinen entspricht.

Es schliessen sich der Methode durch Wasserabspaltung einige andere an, von welchen nachher die Rede sein wird, deren Ausführbarkeit im Allgemeinen hier jedoch erörtert werden muss; dieselben entsprechen der Gleichung:



$$X \equiv C - OA + Y \equiv C - H = X \equiv C - C \equiv Y + HOA.$$

Es genügt vorläufig, darauf hinzuweisen, dass sich diese Reaction durch Spaltung in zwei andere ganz auf die oben erwähnte zurückführen lässt, und zwar folgendermaassen:



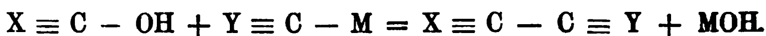
$$(1)\quad X \equiv C - OA + H_2O = X \equiv C - OH + HOA$$



$$(2)\quad X \equiv C - OH + Y \equiv C - H = X \equiv C - C \equiv Y + H_2O.$$

Je nachdem die Reaction (1) leichter ausführbar ist (bei Säureanhydriden z. B.), ist diese Methode der vorigen vorzuziehen.

Das Entstehen der Kohlenstoffbindung durch Abspaltung von Metalloxyden findet seinen allgemeinen Ausdruck in:

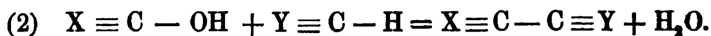


$$X \equiv C - OH + Y \equiv C - M = X \equiv C - C \equiv Y + MOH.$$

Offenbar lässt sich diese Methode leicht mit der vorigen vergleichen, indem man dieselbe wieder in zwei Phasen vor sich gehen lässt:



$$(1)\quad Y \equiv C - M + H_2O = Y \equiv C - H + MOH$$



$$(2)\quad X \equiv C - OH + Y \equiv C - H = X \equiv C - C \equiv Y + H_2O.$$

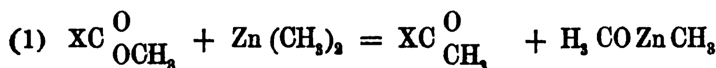
Je nachdem die Reaction (1) also von Wärmebildung oder Wärmeabsorption begleitet wird, ist diese Methode der vorigen vorzuziehen, oder steht hinter der letzteren zurück. Bei den Cyanmetallen, bei den Metallderivaten von Nitrokörpern, bei den Metallderivaten von wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen (Acetylenen) lässt sich diese Reaction also nicht erwarten, vielmehr bei den wasserstoffreichen Metallderivaten $MC_n H_{2n+1}$, und zwar bei denjenigen, welche durch Wasser am leichtesten zersetzbar sind, bei den Leichtmetallderivaten also; wirklich ist auch Zinkmethyl, Zinkäthyl u. s. w. (unbedingt Natrium-

methyl noch besser) zu Umwandlungen im obigen Sinne fähig; so wurde aus Orthoameisenäther, Zinkäthyl und Natrium (= Natriumäthyl und Zink) Triäthylmethan erhalten (B. B. V, 752):



$$HC(OC_2H_5)_3 + 3\,NaC_2H_5 = HC(C_2H_5)_3 + 3\,NaOC_2H_5,$$

auch bei der Einwirkung von Zinkmethyl u. s. w. auf Ameisensäure-, Essigsäure- und Oxalsäureester unter Bildung von resp. secundären, tertiären Alkoholen und Oxysäuren, findet u. A. eine ähnliche Umwandlung (1) statt:

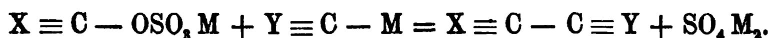


$$(1)\quad XC{}^{O}_{OCH_3} + Zn(CH_3)_2 = XC{}^{O}_{CH_3} + H_3COZnCH_3$$



$$(2)\quad XC{}^{O}_{CH_3} + \;\text{„}\; = XC{}^{OZnCH_3}_{(CH_3)_2}$$

Das Entstehen der Kohlenstoffbindung durch Abspaltung von Salzen schliesst sich der vorigen Methode an, indem statt der Hydroxylverbindung hier ein Esterderivat, öfter ein esterschwefelsaures Salz verwendet wird; dessen Einwirkung geht nach der folgenden allgemeinen Gleichung vor sich:

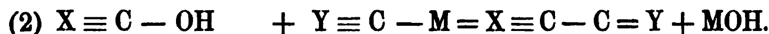


$$X \equiv C - OSO_3M + Y \equiv C - M = X \equiv C - C \equiv Y + SO_4M_2.$$

Dass diese Reaction im Allgemeinen leichter sein muss, als die vorige, lässt sich wieder nachweisen, indem man dieselbe durch Spaltung damit in Beziehung bringt:



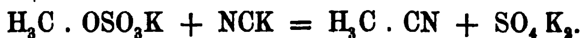
$$(1)\quad X \equiv C - OSO_3M + MOH = X \equiv C - OH + SO_4M_2$$



$$(2)\quad X \equiv C - OH + Y \equiv C - M = X \equiv C - C = Y + MOH.$$

Da der erstere dieser beiden Vorgänge (Verseifung eines Esters durch ein Metallhydroxyd) immer von bedeutender Wärmeentwicklung, besonders bei Benutzung von Leichtmetalloxyden, begleitet ist, so muss diese Abänderung der obigen Methode dieselbe speciell im letzteren Falle besonders erleichtern; thatsächlich sind hier auch nicht mehr, wie oben,

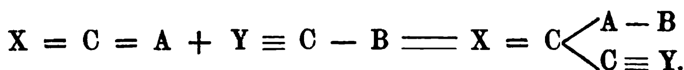
die Cyanmetalle ausgeschlossen; vielmehr finden dieselben hier allgemeine Anwendung zur Bildung von Nitrilen, z. B.:



$$H_3C\,.\,OSO_3K + NCK = H_3C\,.\,CN + SO_4K_2.$$

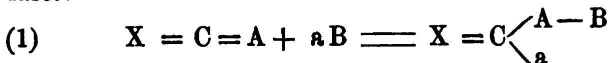
Hierneben stellt sich, und zwar auf ähnlichen Gründen beruhend, die Nitrilbildung aus Cyankalium und sulfonsauren Salzen; letztere lassen sich bekanntlich ebenfalls durch Kali in Hydroxylderivate verwandeln.

c. Das Entstehen der einfachen Kohlenstoffbindung durch Addition von Kohlenstoffverbindungen. Auch diese Entstehungsweisen der Kohlenstoffbindung finden in einer allgemeinen Gleichung ihren Gesammtausdruck:

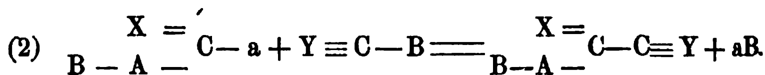


$$X = C = A + Y \equiv C - B = X = C\begin{cases} A - B \\ C \equiv Y. \end{cases}$$

Wiewohl hier der Vorgang seine grösste Complication erreicht hat, wenn es gilt, im Voraus seine Ausführbarkeit zu bestimmen, so lässt sich doch ein Einblick in denselben dadurch gewinnen, dass wieder die ganze Reaction in zwei andere zerlegt wird, über deren Natur sich nach Früherem urtheilen lässt:



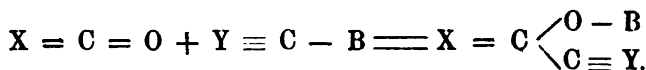
$$(1) \qquad X = C = A + aB = X = C\begin{cases} A - B \\ a \end{cases}$$



$$(2) \qquad \begin{matrix} X = \\ B - A - \end{matrix} C - a + Y \equiv C - B = \begin{matrix} X = \\ B - A - \end{matrix} C - C \equiv Y + aB.$$

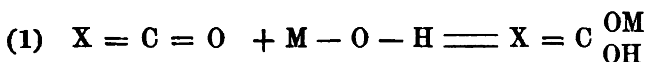
Die erstere dieser beiden Reactionen ist eine Addition ohne Bildung einer Kohlenstoffbindung, die zweite gehört zu den früheren Methoden. Von diesem Gesichtspunkte aus seien die hauptsächlichen hierher gehörigen Methoden betrachtet:

Das Entstehen der Kohlenstoffbindung durch Addition an doppelt gebundenen Sauerstoff findet seinen allgemeinen Ausdruck in:

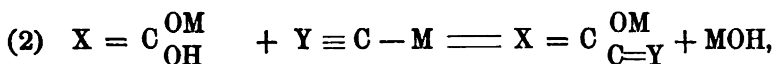


$$X = C = O + Y \equiv C - B = X = C\begin{cases} O - B \\ C \equiv Y. \end{cases}$$

Zu dieser Addition sind in erster Linie Metallverbindungen fähig, deren Einwirkung durch obige Gleichung ausgedrückt wird, falls man nur darin B in M (Metall) verwandelt. Wendet man auf diese Reaction das oben bezeichnete Spaltungsverfahren an, und zwar in folgender Weise:



$$(1)\quad X = C = O + M - O - H = X = C{OM \atop OH}$$

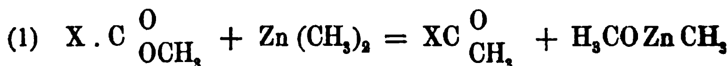


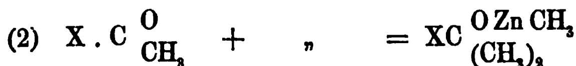
$$(2)\quad X = C{OM \atop OH} + Y \equiv C - M = X = C{OM \atop C\equiv Y} + MOH,$$

so sind damit dem Stattfinden dieser Reaction zwei Bedingungen gestellt, welche auf dieselbe erleichternd wirken, und damit ist auch das thatsächliche Verhalten genau dargelegt:

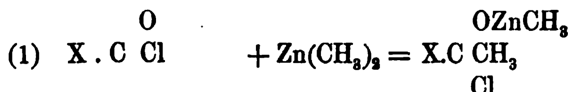
Zur Umwandlung (1), Verbindung mit Metallhydroxyd, eignet sich von den Verbindungen der Form X = C = O besonders das Kohlendioxyd; dieser Körper ist zu obiger Reaction deshalb besonders fähig. Umwandlung (2) wurde behandelt bei den Methoden, welche durch Abspaltung von Metalloxyd Kohlenstoffbindung bewirken, und es wurde da klargelegt, weshalb Cyanmetalle, dann Metallderivate von Nitrokörpern, dann Metallderivate der wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffe (Acetylene) sich wenig dazu eignen, besser die Metallderivate MC_nH_{2n+1}, besonders wenn M ein Leichtmetall ist.

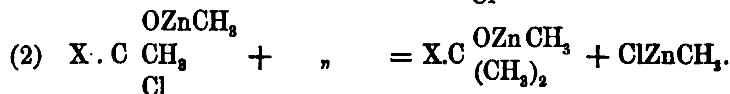
Bekanntlich ist, ganz hiermit im Einklang, das Kohlendioxyd auch noch fähig, sich an die Metallacetylene (namentlich Natriumderivate) zu addiren, wie an Natriumphenylacetylen ($C_6H_5 . C \equiv CNa$) u. s. w., wahrscheinlich nicht an Metallderivate der Nitrokörper und Cyanmetalle, sehr leicht an Metallderivate MC_nH_{2n+1}. Die anderen Verbindungen, welche die Gruppe C = O enthalten, Aldehyde, Ketone, Säuren u. s. w., stehen beim Kohlendioxyd in so weit zurück, dass sie nur Letzteres vermögen: so legt sich Aldehyd an Zinkmethyl, Aceton an Zinkallyl; bei der Einwirkung von Zinkmethyl u. A. auf Ameisen-, Essig- und Oxalsäureester spielt diese Addition ebenfalls eine Rolle:



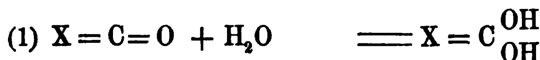


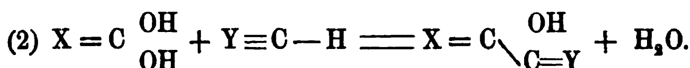
bei der Einwirkung auf Säurechloride ist dasselbe der Fall:





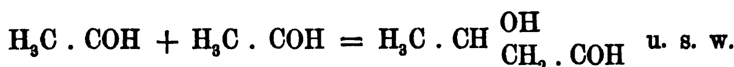
Einer ähnlichen Addition an doppelt gebundenen Sauerstoff sind ferner einige Wasserstoffverbindungen fähig, und auch hierfür lässt sich im Voraus über die Möglichkeit der Reaction ein Urtheil gewinnen, indem man dieselbe wieder in zwei andere zerlegt:





Da die Wasseraddition (1) nur ausnahmsweise (S. 117) als eine Reaction auftritt, welche von bedeutender Wärmetönung begleitet ist, so stellt sich diese Methode neben diejenige, welche, in (2) ausgedrückt, das Entstehen der Kohlenstoffbindung unter Wasserabspaltung bewirkt; sie unterscheidet sich von der vorigen wesentlich in zwei Punkten, und zwar namentlich dadurch, dass dem Kohlendioxyd keine besondere Fähigkeit in dieser Hinsicht zukommt, und dass sie beim Gebrauch der durch Wasser zersetzbaren Metallverbindungen (namentlich MC_nH_{2n+1}, worin M ein Leichtmetall) zurücksteht. Nachdem hiermit der allgemeine Charakter festgestellt ist, seien die hauptsächlichsten Fälle speciell angeführt: Das Kohlendioxyd kann sich Benzol anlegen unter Bildung von Benzoësäure (C. r. LXXXVI, 1368); Aldehyde und Ketone, vielleicht auch Kohlenoxyd (Theil I, S. 157) können sich an

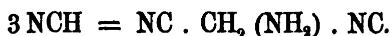
Cyanwasserstoff, vielleicht auch Ameisensäure anlegen, ebenfalls gehört hierher die Aldolcondensation:



$$H_3C\,.\,COH + H_3C\,.\,COH = H_3C\,.\,CH\begin{matrix}OH\\ CH_2\,.\,COH\end{matrix} \quad \text{u. s. w.}$$

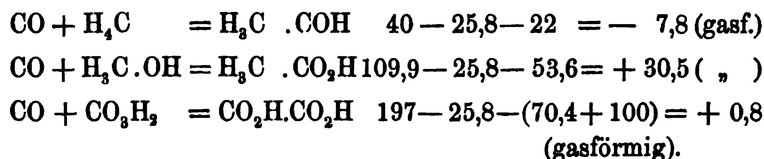
Die bevorzugte Rolle, welche in der vorigen Reaction das Kohlendioxyd spielte, weil es leicht mit Metallhydroxyden in Verbindung tritt, scheint hier von einer Reihe von Körpern übernommen zu sein, welche ziemlich leicht mit Wasser in Verbindung treten, namentlich Aethylenoxyd $\left(\begin{matrix}CH_2 & & CH_2\\ & O & \end{matrix}\right)$ und Analoge; auch hier bewirkt Cyanwasserstoff durch Addition Kohlenstoffbindung.

Der Vollständigkeit wegen sei hinzugefügt, dass auch der mehrfach gebundene Stickstoff einer ähnlichen Addition fähig ist, und das Entstehen der Kohlenstoffbindung bei Bildung von Tricyanwasserstoff aus Cyanwasserstoff darin wohl seinen Grund findet (B. B. VI, 99):



$$3\,NCH = NC\,.\,CH_2\,(NH_2)\,.\,NC.$$

Die Fähigkeit des Kohlenoxyds, durch Addition Kohlenstoffbindung zu bewirken, steht in so weit allein, dass hier nicht Doppelbindung, sondern ungebrauchte Valenzen die Addition ermöglichen. Thatsächlich lässt sich in diese Reaction ein Einblick gewinnen durch die in nachstehenden Fällen bekannten Zahlenwerthe:



$$CO + H_4C = H_3C\,.COH \quad 40 - 25{,}8 - 22 = -\ 7{,}8\ (\text{gasf.})$$

$$CO + H_3C.OH = H_3C\,.CO_2H \quad 109{,}9 - 25{,}8 - 53{,}6 = +\ 30{,}5\ (\text{„})$$

$$CO + CO_3H_2 = CO_2H.CO_2H \quad 197 - 25{,}8 - (70{,}4 + 100) = +\ 0{,}8\ (\text{gasförmig}).$$

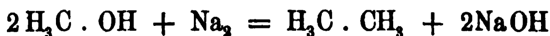
Im zweiten Falle zeigt ein bedeutender Zahlenunterschied (wohl daher rührend, dass Sauerstoff, resp. Hydroxyl, von nicht oxydirtem zu oxydirtem Kohlenstoff übergeht), dass die Reaction wahrscheinlich verwirklicht werden kann; doch ist dieselbe nicht bei Methylalkohol, sondern bei Natriummethylat aus-

geführt; dabei muss eben die Wärmebildung noch bedeutend grösser sein, indem $H_3C . CO_2H$ eine Säure ist und $H_3C . OH$ nicht.

d. *Die Hülfsmittel, welche obige Reactionen erleichtern*, sind zweifacher Art, entweder erhöhen dieselben die Wärmeentwicklung, indem durch deren Vermittlung die einfachen Producte der vorigen Reactionen weitere Umwandlung erleiden, oder sie wirken dadurch, dass diese Reactionen, ohne im Wesentlichen eine Aenderung zu erfahren, beschleunigt werden.

Erstere Hülfsmittel seien in den Vordergrund gestellt; sie zerfallen in zwei natürliche Gruppen, je nachdem das Nebenproduct, das in den Methoden unter a und b abgespalten wird, oder das Hauptproduct, in welchem die neugebildete Kohlenstoffbindung sich vorfindet, weitere Umwandlung erfährt:

Die Abspaltung von Sauerstoff, unter Entstehen einer Kohlenstoffbindung, nicht ohne Weiteres stattfindend, muss unter geeigneten Bedingungen bei Anwendung von genügend kräftigen Reductionsmitteln stattfinden können, wie folgende Berechnung der Wärmebildung in einem gedachten, nicht zu verwirklichenden Falle zeigt:



$$2\,H_3C . OH + Na_2 = H_3C . CH_3 + 2NaOH$$
$$2 \times 102{,}3 + 30 - 2 \times 53{,}6 = + 127{,}4;$$

ausgeführt wurde bis jetzt eine derartige Reaction nicht.

Die Abspaltung von Chlor, schon ohne Weiteres bisweilen stattfindend, durch Anwesenheit von Metallen in stärkerem Grade gestützt, als obige Reaction, weil das Chlor zu den Metallen grössere Affinität hat, als der Sauerstoff, ist ganz allgemein zur Bildung der Kohlenstoffbindung fähig; die Leichtmetalle wirken hier selbstverständlich am kräftigsten, und da in diesem Falle die Einwirkung:



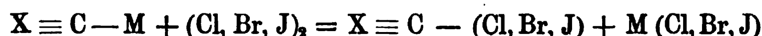
$$X \equiv C - Cl + M_2 = X \equiv C - M + MCl$$

ausführbar ist, so stellt sich diese Methode wenigstens neben diejenigen, welche die Kohlenstoffbindung unter Abspaltung von Chlormetall bewirken.

Die Abspaltung von Brom und Jod wird auf ähnliche Weise begünstigt und findet im letzten Falle bei Anwendung von Leichtmetallen unter etwas geringerer, bei Anwendung von Schwermetallen unter etwas grösserer Wärmeentwicklung statt, als beim Chlor; dennoch werden wohl, die Reactionsfähigkeit des Jods am Kohlenstoff in Betracht gezogen, die Umwandlungen mit Jodverbindungen am leichtesten sein.

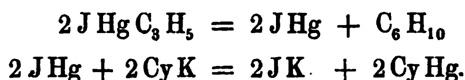
Die Abspaltung von Wasserstoff wird in gleicher Weise durch Anwendung geeigneter Oxydationsmittel erleichtert; mit günstigem Erfolge wurde in dieser Hinsicht das Bleioxyd verwendet, welches u. A. die Umwandlung von Benzol in Diphenyl wesentlich erleichtert (B. B. VI, 753).

Die Abspaltung von Metallen schliesslich muss, durch Halogene gestützt, mit gleicher Leichtigkeit Kohlenstoffbindung bewirken, wie diejenige von Halogenen, durch Metalle gestützt, weil die Reaction:



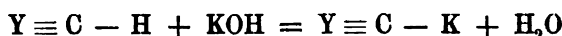
$$X \equiv C - M + (Cl, Br, J)_2 = X \equiv C - (Cl, Br, J) + M (Cl, Br, J)$$

im Allgemeinen ausführbar ist. Eigenthümlich ist in dieser Hinsicht das Losreissen des Quecksilbers aus Jodquecksilberallyl als Jodquecksilber durch die Anwesenheit von Cyankalium; die stützende Reaction ist hier die Umwandlung von Jodquecksilber durch Cyankalium:



$$2\,JHgC_3H_5 = 2\,JHg + C_6H_{10}$$
$$2\,JHg + 2\,CyK = 2\,JK + 2\,CyHg.$$

Die Abspaltung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff wird selbstverständlich von Basen, und am kräftigsten von den stärksten Basen gestützt; die Stelle, welche die so erleichterte Reaction einnimmt, lässt sich bestimmen, indem die folgende Umwandlung:



$$Y \equiv C - H + KOH = Y \equiv C - K + H_2O$$

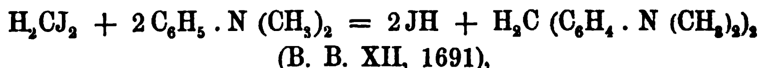
im Allgemeinen nicht ausführbar ist. Die Methode ist demgemäss nicht so geeignet wie diejenige, welche die Kohlenstoffbindung unter Abspaltung von Chlor-, Brom- oder Jodmetall

bewirkt; der Vorzug, welcher schon den Chlorverbindungen zukam, wenn es einfache Chlorwasserstoffabspaltung galt, beim Vergleich mit den Jodverbindungen, wird hier nur vergrössert, da die Reaction:



$$X \equiv C - Cl + JK = X \equiv C - J + KCl$$

im Allgemeinen ausführbar ist (S. 48). Falls der verwendeten Kohlenstoffverbindung selbst basischer Charakter zukommt, ist Zusatz von Alkalien gewissermaassen überflüssig; so bewirkt Jodmethylen und Dimethylanilin unter Austreten von Jodwasserstoff Kohlenstoffbindung:



$$H_2CJ_2 + 2\,C_6H_5 . N(CH_3)_2 = 2\,JH + H_2C(C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2$$

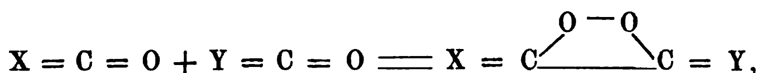
(B. B. XII, 1691),

indem sich Jodwasserstoff mit der unzersetzten (oder gebildeten) Base verbindet u. s. w. Auch hier sei betont, dass Wasserstoffabspaltung unter Kohlenstoffbindung sehr leicht am Benzolkern stattfindet.

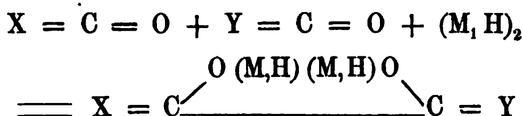
Die *Abspaltung von Wasser* wird durch wasserentziehende Mittel, Salzsäure, Chlorzink, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd gestützt und führt so zu zahllosen Entstehungsweisen der Kohlenstoffbindung; am leichtesten wieder da, wo der Wasserstoff vom Benzolkern losgerissen wird.

Während bis dahin immer das anorganische Nebenproduct durch eine weitere Umwandlung, wozu es in den Stand gesetzt wurde, die Reaction erleichterte, gilt es jetzt die Anführung einiger merkwürdigen Bildungsweisen der Kohlenstoffbindung, welche sich zwar den vorigen Methoden anreihen, von denselben aber darin abweichen, dass *das kohlenstoffhaltige Product* gleichzeitig *weiter umgewandelt* wird.

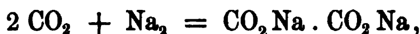
Wie erwähnt, kann sich an doppelt gebundenen Sauerstoff eine Kohlenstoffverbindung hinzuaddiren, so dass ein darin enthaltenes Metall- oder Wasserstoffatom sich dem Sauerstoff anlegt unter gleichzeitigem Entstehen einer Kohlenstoffbindung; eine ähnliche Addition drückt die folgende Gleichung in allgemeiner Form aus:



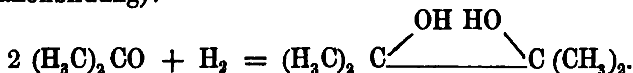
sie ist selbstverständlich unausführbar, da sie ein Ausstossen des Sauerstoffs unter Entstehen einer Kohlenstoffbindung voraussetzt; ist jedoch ein Metall (M) oder Wasserstoff (H) anwesend, um sich an theilweise losgerissenen Sauerstoff zu binden, so wird das Verhalten, wie oben bezeichnet, ein umgekehrtes, und die Gleichung:



ist Ausdruck eines ausführbaren Vorganges. Ausführbar mit Metallen (M), wenn die entstehende Verbindung ein Salz ist (Oxalsäure-Synthese):



in anderen Fällen öfters durch Reduction (H) herbeizuführen (Pinakonbildung):



Es bleibt noch übrig, auf einige Fälle hinzuweisen, in welchen die beiden angeführten Methoden zur Erzeugung einer grösseren Wärmeentwicklung vereint wirken. Bei der Einwirkung von CCl_4 und $CHCl_3$ auf aromatische Phenole (wieder wird hier dem Benzolkern besonders leicht Wasserstoff entrissen), unter Mitwirkung von Kali, wird die Bildung der Kohlenstoffbindung unter Salzsäureabspaltung einerseits gefördert durch die Anwesenheit von Kali; gleichzeitig aber unterliegt das so gebildete chlorhaltige Product durch die Anwesenheit der Base einer weiteren Umwandlung, welche unbedingt fördernd auf dessen Bildung wirkt; folgende Gleichungen geben diesen Umwandlungen Ausdruck:

(1) Gewöhnliche Abspaltung von Salzsäure:

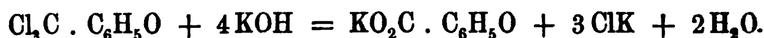


(2) Erste Wirkung des Alkalis:



$$ClH + KOH = ClK + H_2O.$$

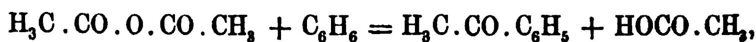
(3) Zweite Wirkung des Alkalis:



$$Cl_3C . C_6H_5O + 4 KOH = KO_2C . C_6H_5O + 3 ClK + 2 H_2O.$$

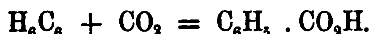
Bei Bildung der Amidosäuren aus Aldehydammoniak und Cyanwasserstoff mittelst Salzsäure geht dasselbe vor: die Wasserabspaltung wird durch Salzsäure erleichtert, gleichzeitig aber das gebildete Cyanid in Säure und Chlorammonium verwandelt; ähnlich die Bildung von Oxamid aus Cyanwasserstoff und Wasserstoffhyperoxyd: die Wasserstoffabspaltung wird durch die oxydirende Wirkung erleichtert, das so gebildete Cyan jedoch von Wasser weiter in Oxamid verwandelt u. s. w.

Soweit die Mittel, welche die Reactionen erleichtern, weil sie die dabei auftretende Wärmeentwicklung erhöhen; eine *Beschleunigung, ohne dass der Vorgang wesentlich geändert wird*, erfahren dieselben durch die Wärme, wie die meisten organischen Reactionen, in einigen Fällen auch durch das Licht, welches da, wo es Halogen gilt, also Abspaltung von Brom aus CCl_3Br, Abspaltung von Jod in den meisten Fällen, Abspaltung von HgJ aus $JHgC_2H_5$, am wirksamsten scheint; schliesslich die Wirkung des Aluminiumchlorids und einiger anderen Verbindungen von Metall und Halogen (C. r. LXXXV, 741), welche den charakteristisch trägen Umwandlungen am Kohlenstoff fast sämmtlich die Geschwindigkeit von anorganischen Reactionen mittheilen: das Entstehen der Kohlenstoffbindung unter Salzsäureabspaltung (S. 184) wird hierdurch bewirkt, z. B. beim Zusammentreffen von Chlormethyl und Benzol u. s. w.; anderseits wurde bei den Wasserstoffabspaltungsmethoden (S. 188) erwähnt, dass die Säureanhydride zur Einwirkung auf Wasserstoffverbindungen besonders fähig sein müssen; dasselbe findet hier Verwirklichung; Essigsäureanhydrid und Benzol bewirken bei Anwesenheit von Chloraluminium Kohlenstoffbindung u. s. w. (C. r. LXXXIV, 1392, 1450; LXXXV, 74; LXXXVI, 884, 1368):



$$H_3C . CO . O . CO . CH_3 + C_6H_6 = H_3C . CO . C_6H_5 + HOCO . CH_3,$$

auch die Addition von Kohlendioxyd (S. 191) an Benzol wird durch genanntes Hülfsmittel bewirkt:



$$H_6C_6 + CO_2 = C_6H_5 \,.\, CO_2H.$$

Nochmals sei betont, dass auch hier die Leichtigkeit hervortritt, mit welcher im Allgemeinen der Benzolkern seinen Wasserstoff für Kohlenstoff verwechselt.

Das Entstehen der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung ($C = C$ und $C \equiv C$).

Nachdem im Vorstehenden die verschiedensten Methoden, welche die einfache Kohlenstoffbindung bewirken, zusammengestellt sind, sodann die Wirksamkeit einer jeden einzelnen im Allgemeinen festgestellt wurde, und es schliesslich öfters möglich war, im Voraus die Anwendbarkeit einer und derselben Methode in verschiedenen Fällen zu bestimmen, handelt es sich jetzt um die Erörterung desselben Gegenstandes für mehrfache Kohlenstoffbindung. Wesentlich einfach gestaltet sich diese Aufgabe durch den *Nachweis, dass obige Methoden ihren relativen Werth beibehalten*, wenn es Bildung von doppelter aus einfacher und von dreifacher aus doppelter Bindung gilt, dass sie jedoch in ähnlichen Fällen die erstgenannte Umwandlung leichter bewirken, als die Bildung der einfachen Kohlenstoffbindung, und die letztgenannte Umwandlung leichter, als diejenige von doppelter aus einfacher Bindung.

Dieser Satz lässt sich durch zwei Arten von Beweisführungen stützen, einerseits, indem man die *Fähigkeit zur Umwandlung an verschiedenen Verbindungen* vergleicht, anderseits durch die Art der Umwandlung, welche eine und dieselbe Verbindung erfährt, wenn mehrere Möglichkeiten vorliegen.

Die Beweisführung erster Art, soweit es sich handelt um Beibehaltung der relativen Fähigkeit der Methoden, welche Kohlenstoffbindung bewirken, falls dieselben verwendet werden zur Umwandlung einfacher in mehrfache Bindung u. s. w., wird dadurch geliefert, dass bezüglich der Abspaltung von Elementen die Fähigkeit zunimmt von Sauerstoff zu Chlor,

Brom, Wasserstoff, Jod: das erstgenannte Element lässt sich niemals abspalten, das zweite und dritte schon in mehreren hochgechlorten und hochgebromten Verbindungen; der Wasserstoff lässt sich allgemein durch Hitze abspalten, und das Jod tritt spontan aus. Gilt es Austreten von Verbindungen, so nehmen auch Wasser und Salzsäure ihre Stelle ein zwischen Wasserstoff und Jod; und bei Gebrauch von Hülfsmitteln werden die Reactionen hier allgemein da ausführbar, wo die früheren es wurden.

Zwingender ist die Art des Abspaltens, falls mehrere Möglichkeiten vorliegen: So bildet sich aus $CCl_2Br . CCl_2Br$ beim Erhitzen die Doppelbindung unter Abspaltung von Brom, nicht von Chlor (J. B. 1875, 267); aus $CH_2Cl.CH_2Cl$ unter Abspaltung von Salzsäure, nicht von Wasserstoff oder Chlor; aus $CH_2Br.CH_2Br$ dasselbe; umgekehrt jedoch aus $CH_2J . CH_2J$, wobei Jod und kein Wasserstoff oder Jodwasserstoff abgespalten wird; aus $CH_3 . CH_2OH$ unter Abspaltung von Wasser, nicht von Wasserstoff u. s. w. Wichtig ist es, durch Anwendung dieser Methode eine Frage zu entscheiden, die früher gestellt wurde (S. 196); die Abspaltung namentlich von Jodwasserstoff und der analogen Brom- und Chlorverbindung durch Kali findet im letzten Falle unter einer etwas grösseren Wärmebildung statt; die bemerkte Leichtigkeit jedoch, womit das Jod am Kohlenstoff Umwandlungen zulässt, macht es fraglich, in welcher Richtung die Abspaltung stattfinden wird: die Verbindungen $CHClJ . CH_3$, $CHClBr . CH_3$ und $CHBrJ . CH_3$ spalten zuerst Jodwasserstoff, dann Bromwasserstoff, dann Salzsäure ab (J. B. 1870, 438).

Der zweite Theil des obigen Satzes, dass bei Anwendung derselben Methode die Bewirkung der Kohlenstoffbindung schwieriger ist, als die Umwandlung von einfacher in Doppelbindung, und dass die Bildung der dreifachen Bindung noch leichter erfolgt, lässt sich einerseits wieder durch Vergleich von verschiedenen Fällen nachweisen.

Der Uebergang von CCl_4 und CBr_4 zu Cl_6C_2 und Br_6C_2 ist schwieriger zu bewirken, als derjenige von den letzt-

erwähnten Verbindungen zu Cl_4C_2 und Br_4C_2; der Uebergang von H_3CJ zu H_6C_2 ist schwieriger als derjenige von $H_2CJ . H_2CJ$ zu H_4C_2; das Umwandeln eines Gemenges von H_3CCl und H_4C unter Salzsäureabspaltung in C_2H_6 wird schwieriger sein, als die Salzsäureabspaltung bei C_2H_5Cl; das Umwandeln eines Gemenges von H_3COH und H_4C unter Wasserabspaltung in C_2H_6 schwieriger, als die Wasserabspaltung bei $C_2H_5 . OH$ u. s. w. Schärfer noch zeigt sich das verhältnissmässig schwere Entstehen einfacher Kohlenstoffbindung gegenüber der Umwandlung einfacher in doppelte Bindung dadurch, dass es Methoden giebt, welche erstere Umwandlung nicht bewirken können, und für letztere allgemeine Gültigkeit haben: so (um ein Beispiel aus vielen zu wählen) wurde erwähnt (S. 194), dass bis jetzt für die Bildung der Kohlenstoffbindung unter Sauerstoffabspaltung auch beim Gebrauche reducirender Agentien keine geeignete Methode besteht; anders, wo es die Bildung einer Doppelbindung gilt; ganz allgemein erfahren die mehratomigen Alkohole, welche die Gruppe XC(OH) — C(OH)Y enthalten, durch Ameisensäure (Oxalsäure), zumal auch durch Zinkpulver (S. 63), eine Reduction, welche die erwähnte Gruppe in XC = CY umwandelt; wichtig ist es, zu betonen, dass in diesem Falle (beim Erhitzen mit Ameisensäure) der Methylalkohol sich in anderer Richtung umwandelt und in Methan übergeht (Theil I, S. 170), und das ist eben Andeutung einer neuen Stütze für den zu beweisenden Satz: bei Anwendung derselben Methode zur Bewirkung der Kohlenstoffbindung verläuft die Reaction normal, falls nur die Doppelbindung entstehen muss, öfters jedoch in anderem Sinn, wenn die einfache Kohlenstoffbindung bewirkt werden muss, so (um wieder ein Beispiel aus vielen zu wählen) giebt unter denselben Umständen, unter welchen Schwefelsäure Aethylalkohol in Aethylen verwandelt, Methylalkohol nicht das entsprechende unter Auftreten einer Kohlenstoffbindung erzielte Product, sondern Methyloxyd.

Nicht weniger zutreffend ist die Berücksichtigung der

Umwandlungsweise eines Körpers, wenn derselbe durch ähnliche Vorgänge das Entstehen einfacher Kohlenstoffbindung oder das Umwandeln einer in ihm enthaltenen derartigen Bindung in doppelte veranlassen kann; zutreffend, weil die Beispiele hiervon zahllos sind, denn jeder Körper, mit welchem letzteres geschehen kann, ist auch in der zuerst erwähnten Richtung umwandelbar, erfährt jedoch diese Umwandlung äusserst selten: Ebenso wie Chlor- und Bromaustritt C_2Cl_6 und C_2Br_6 in C_2Cl_4 und C_2Br_4 umwandeln kann, wäre es denkbar, dass dabei C_4Cl_{10} und C_4Br_{10} entstände; ebenso wie Jodaustritt $C_2H_4J_2$ in C_2H_4 verwandeln kann, wäre es denkbar, dass $C_4H_{10}J_2$ entstände; ClC_2H_5 könnte durch Salzsäureabspaltung in C_4H_9Cl, HOC_2H_5 durch Wasserabspaltung in $HO . C_4H_9$ übergehen u. s. w. Falls eine derartige Condensation auftritt, lässt sich immer eine Nebenreaction aufweisen, wodurch das Entstehen der einfachen Kohlenstoffbindung begünstigt wurde, wie bei den Adehyden und Ketonen, wo die Condensation unter Wasserabspaltung offenbar durch die früher erwähnte Additionsfähigkeit (S. 192) eingeleitet wird, wie durch die Zwischenbildung von Aldol beim Entstehen von Crotonaldehyd aus Aethylaldehyd thatsächlich festgestellt ist. Auch wenn Chloräthyl und Benzol mittelst Aluminiumchlorid unter Salzsäureabspaltung Aethylbenzol statt Aethylen liefern, kommt hier nur als störende Wirkung die mehrfach betonte Leichtigkeit, womit der Benzolkern seinen Wasserstoff für Kohlenstoff verwechselt (S. 181, 196, 199), in Betracht.

Die Leichtigkeit, womit die dreifache aus zweifacher Bindung entsteht, übertrifft jedenfalls bedeutend diejenige, womit die einfache Kohlenstoffbindung bewirkt wird, anscheinend sogar mehr, als die Leichtigkeit, womit die Doppelbindung entsteht. Werden auch hier die oben benutzten Methoden angewendet und zuerst verschiedene Körper neben einander gestellt in möglichst vergleichbaren Fällen, so tritt Obiges öfters hervor: die Salzsäureabspaltung findet bei C_2H_5Cl schwieriger als bei C_2H_3Cl statt, und C_2HCl scheint sich sogar spontan zu zersetzen. Bei derartigen kleinen Unterschieden

wirken jedoch die störenden Einflüsse, welche im Eingange dieser Abtheilung im Allgemeinen berührt sind (S. 179), kräftig: so scheint die Umwandlung von C_2Cl_6 zu C_2Cl_4 leichter vor sich zu gehen, als der weitere Schritt zu $(C_2Cl_2)_3$, weil die anfangs grosse Chloranhäufung allmählich abnimmt und damit zugleich die früher betonte loslösende Wirkung des genannten Elements (Theil I, S. 149). Wichtig ist es deshalb, darauf Nachdruck zu legen, dass, falls in einem und demselben Körper durch ähnliche Vorgänge Doppelbindung aus einfacher, und dreifache Bindung aus doppelter stattfinden kann, letzteres vor sich geht: so geben $H_2C = CCl.CH_3$ und $H_2C = CCl.CH_2.CH_3$ durch weitere Abspaltung von Chlorwasserstoff $HC \equiv C.CH_3$ und $HC \equiv C.CH_2.CH_3$ statt $H_2C = C = CH_2$ und $H_2C = C = CH.CH_3$.

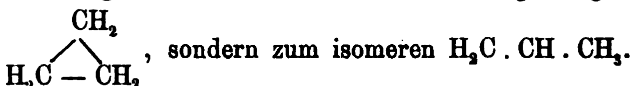
Wo das Entstehen der doppelten und dreifachen aus resp. einfacher und doppelter Bindung neben demjenigen der einfachen Bindung als ähnliche, jedoch leichtere Aufgabe sich herausstellt, da wird selbstverständlich das Entstehen der doppelten und dreifachen Bindung direct, aus ungebundenen Kohlenstoffatomen also, eine Aufgabe, ganz ähnlich derjenigen, welche einfache Kohlenstoffbindung zu bewirken beabsichtigte. Eine derartige Umwandlung wählt sich jedoch als Ausgangsquelle solche Körper, mit welchen dieselbe Reaction zwei- oder dreimal ausführbar ist; so stellt sich z. B. die Aethylenbildung aus H_2CJ_2 neben die Acetylenbildung aus HCJ_3 und Metallen, als einfache Folge der Ausführbarkeit der Umwandlung des Jodmethyls in Aethan durch dasselbe Agens.

Das Entstehen der Ringbindung von Kohlenstoff stellt sich gewissermaassen neben dasjenige der mehrfachen Kohlenstoffbindung, insofern es auch bei ersterem gilt, weitere Bindung zu bewirken zwischen schon unter sich gebundenen Kohlenstoffatomen; allein während im letzteren Falle diese neue Bindung zwischen schon direct vereinigtem Atome bewirkt wird, kommt dieselbe bei der Ringbindung zu Stande zwischen Kohlenstoffatomen, die zwar mittelst anderer, jedoch nicht direct gebunden sind.

Anscheinend stellt sich die Ringbindung zwischen das Entstehen einer einfachen und dasjenige einer doppelten Kohlenstoffbindung, weil sie wesentlich einfache Bindung bewirkt einerseits, anderseits jedoch hier diese Umwandlung, wie wenn es Entstehen der Doppelbindung gilt, innerhalb des Moleküls stattfindet. Höchst auffällig ist es demnach, dass diese Ringbindung in einigen Fällen derartig schwierig sich bildet, dass mit Recht an Nichtexistenzfähigkeit gedacht werden muss, während sie dagegen in anderen Fällen mit ziemlicher Leichtigkeit entsteht; erstere Fälle sind diejenigen, in welchen drei bis fünf (A. C. CLXXX, 192), der letztere Fall ist derjenige, worin sechs Kohlenstoffatome ringförmig gebunden sind.

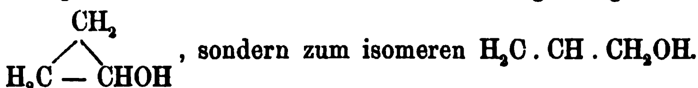
Dieser schroffe Gegensatz sei in den Thatsachen verfolgt. Diejenigen bezüglich der *Nichtexistenz des drei- bis fünfatomigen Kohlenstoffringes* sind der oben erwähnten Abhandlung zu entnehmen:

1. Die Verbindung $CH_2Br \,.\, CH_2 \,.\, CH_2Br$ führt bei Behandlung mit Natrium nicht zum ringförmigen Propylen,



, sondern zum isomeren $H_2C \,.\, CH \,.\, CH_3$.

2. Die Verbindung $CH_2Cl \,.\, CHOH \,.\, CH_2Cl$ führt eben so wenig unter denselben Umständen zum ringförmigen Alkohol,



, sondern zum isomeren $H_2C \,.\, CH \,.\, CH_2OH$.

3. Die Verbindung $(H_3C)_2C \,.\, CHBr$ führt mit Kali nicht zum ringförmigen Crotonylen, $H_3CC{=}CH{-}CH_2$ (CH über H_3CC — CH_2).

4. Die Verbindung $H_3C \,.\, C \,.\, CJ$ führt eben so wenig unter denselben Umständen zum Kohlenwasserstoff H_2C — C (Ring mit C).

Neben diesen Thatsachen steht die Erfahrung, dass auf dem so vielseitig bearbeiteten Gebiete der einfacheren Kohlenstoffverbindungen bis jetzt kein Fall hervorgetreten ist, welcher

die Annahme der Existenz eines drei- bis fünfatomigen Kohlenstoffringes nothwendig macht (vergleiche Späteres).

Das verhältnissmässig leichte Entstehen des sechsatomigen Kohlenstoffringes sei verfolgt in den hauptsächlichen Bildungsweisen von aromatischen aus Fettkörpern:

1. Die Umwandlung von Methylalkohol, auch von Aceton, durch Chlorzink in Hexamethylbenzol (B. B. XII, 372) bewirkt die Benzolkernbildung in einem Male, ausgehend von Molekülen, welche nur ein Kohlenstoffatom enthalten; vielleicht stellt sich daneben die Bildung des Kohlenoxydkaliums, falls diese Verbindung $(CO)_{10}K_4$ als Kaliumsalz einer Chinonsäure $C_6(O_2)(CO_2H)_4$ aufgefasst werden muss (Wurtz, Dict. Rhodizonique).

2. Die Umwandlung von Acetylen in Benzol durch Hitze stellt sich voran in einer Gruppe von Bildungsweisen aromatischer Körper, woran sich schliessen einerseits die einfach substituirten Acetylene, wie Allylen (das sich zu Mesitylen polymerisirt), zweifach Chlor- und Bromacetylen (welche sogar nicht existenzfähig scheinen, und sich sofort in Hexachlor- und -brombenzol verwandeln [1]), anderseits die Umwandlung von Aceton und anderen Ketonen, welche sich durch Schwefelsäure in Mesitylen u. A. verwandeln.

3. Die Bildung von Succinylbernsteinsäure (-ester) $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}$ $\begin{matrix} .CO.CH.CO_2H \\ | \\ .CO.CH.CO_2H \end{matrix}$ aus Bernsteinsäure (-ester) und Natrium (B. B. VIII, 1039).

4. Die Umwandlung der Pyrotraubensäure durch Baryt in Mesidin- (Uvitin-) säure $(C_6H_3)(CH_3)(CO_2H)_2$ (1 . 3 . 5) (A. C. CLXXXIX, 171).

5. Die Umwandlung von Acetessigester beim Erhitzen in Dehydracetsäure $C_6H_2\,(\overset{1}{CH_3})\,(\overset{2}{OH})_2\,(CO_2H)$ (B. B. VIII, 884;

---

[1]) Die directe Bildung von C_6Cl_6 durch Perchlorirung von Hexanderivaten kann auf Zwischenbildung von C_2Cl_2 beruhen.

IX, 325; 1094); diejenige der Natriumverbindung beim Erhitzen mit Chloroform in Oxyuvitinsäure $C_6H_2 \overset{1}{(CH_3)} \overset{4}{(OH)} (CO_2H)_2$ (B. B. VII, 932).

6. Die Umwandlung von Valerylen durch Erhitzen in Cymol (B. B. XIII, 1746).

So viel zum Beweise, dass der sechsatomige Kohlenstoffring sich verhältnissmässig leicht bildet. Als Bemerkung sei hinzugefügt, dass, falls diese Ringbindung schon vorhanden ist, auch eine Ringbindung von weniger Kohlenstoffatomen möglich scheint; so scheint im Diphenylenmethan, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CH_2$, u. A., im Anthracen u. s. w. ein vieratomiger Kohlenstoffring zu existiren.

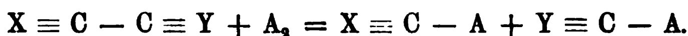
---

2. Das Zerfallen der Kohlenstoffbindung.

Das Zerfallen der einfachen Kohlenstoffbindung sei auch hier in den Vordergrund gestellt, und der Behandlung dieses Gegenstandes, der vorhergehenden möglichst analog, folgende Eintheilungsweise zu Grunde gelegt:

a. Das Zerfallen der einfachen Kohlenstoffbindung durch Anlegen von Elementen.
b. Dasselbe durch Anlegen von Verbindungen.
c. Dasselbe durch spontane Abspaltung.
d. Die Hülfsmittel, welche obige Reactionen erleichtern.

a. Die oben angeführte einfachste Form des Zerfallens einer einfachen Kohlenstoffbindung findet ihren Gesammtausdruck in einer Gleichung, derjenigen gegenüberstehend, welche der früher erörterten umgekehrten Reaction entspricht:



$$X \equiv C - C \equiv Y + A_2 = X \equiv C - A + Y \equiv C - A.$$

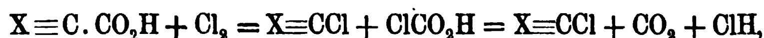
Dem früheren Falle gegenüber wird diese Reaction gerade durch die Affinität des die Spaltung bewirkenden Elements A zum Kohlenstoff gefördert, und die Reihenfolge, welche die

Fähigkeit der Elemente zur Herbeiführung dieser Umwandlung ausdrückt, ist der früheren gerade entgegengesetzt.

Jod, früher voranstehend (S. 181), ist jetzt unfähig; in keinem bis jetzt bekannten Falle bewirkt es die in Rede stehende Reaction.

Wasserstoff, früher dem Jod nachstehend (S. 181), zeigt sich jetzt schon, wiewohl äusserst vereinzelt, fähig; aus thermischen Gründen, deren Zahlenwerthe mit umgekehrtem Zeichen bereits (S. 182) angegeben wurden, lässt sich diese Spaltung beim Cyan in erster Linie erwarten, sie wurde auch bei demselben ausgeführt (B. B. XII, 2153); der Seltenheit dieser Fälle wegen sei erwähnt, dass auch die Oxalsäure im Grove'schen Elemente theilweise zu Ameisensäure gespalten wird (J. B. 1869, p. 301).

Von Brom und Chlor kann schon nicht mehr gesagt werden, dass die Fälle, worin sie Kohlenstoffbindung zerbrechen, vereinzelt dastehen: die meisten Kohlenwasserstoffe erfahren eine derartige Spaltung, nachdem mehr oder weniger Wasserstoff durch Halogen ersetzt ist; so fanden schon Beilstein und Kuhlberg, dass Toluol bis zu $C_6HCl_4 . CCl_3$ chlorirt werden kann, dann jedoch in C_6Cl_6 und CCl_4 zerbricht; die Perchlorirungs- und Perbromirungsversuche zeigen dasselbe, Propan, Butan, Hexan sind dadurch spaltbar (Städel's J. B. V, p. 133; VI, p. 126), auch aromatische Kohlenwasserstoffe (l. c. IV, p. 105); durch Brom (bei Anwesenheit von Aluminiumbromid) wurde Cymol und Isobutylbenzol zwischen Kern und Seitenkette gebrochen (Städel's J. B. VI, p. 278). Viele Säuren erfahren dasselbe, und zerfallen, indem sich das Halogen zwischen die Carboxylgruppe und daran gebundenen Kohlenstoff legt, unter Kohlendioxydabspaltung:



$$X \equiv C . CO_2H + Cl_2 = X \equiv CCl + ClCO_2H = X \equiv CCl + CO_2 + ClH,$$

so die Trichloressigsäure durch Chlor (bei Anwesenheit von Jod), die Malonsäure und die Bernsteinsäure durch Brom, die Heptylsäure durch Chlor u. s. w. Auch Knallquecksilber wird durch Chlor und Brom (jedoch nicht durch Jod) in Chlorcyan und Chlorpikrin oder die resp. Bromverbindungen zerlegt.

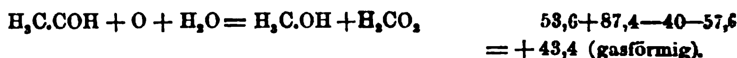
Sauerstoff schliesslich, zu der früheren entgegengesetzten Umwandlung unfähig (S. 181), wirkt hier am kräftigsten und spaltet ohne Ausnahme die Kohlenstoffbindung in den verschiedensten Fällen. Es sei jedoch die Fähigkeit des Sauerstoffs, diese Umwandlung zu bewirken, mehr in Einzelheiten berührt, und als Ausgangspunkt seien die thermischen Daten soweit möglich erwähnt; da aber für einfache Sauerstoffaddition diese Zahlen fehlen, so seien an deren Stelle andere gewählt, welche denselben gleichwohl sehr nahe stehen müssen und folgender Umwandlung (feuchter Oxydation) entsprechen:



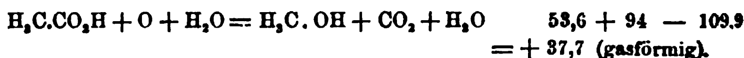
$$X \equiv C - C \equiv Y + O + H_2O = X \equiv C - OH + Y \equiv C - OH$$



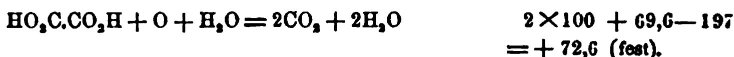
$$H_3C.CH_3 + O + H_2O = 2H_3C.OH \qquad 2 \times 53,6 - 30 - 57,6 = +19,6 \text{ (gasförmig).}$$



$$H_3C.COH + O + H_2O = H_3C.OH + H_2CO_2 \qquad 53,6 + 87,4 - 40 - 57,6 = +43,4 \text{ (gasförmig).}$$



$$H_3C.CO_2H + O + H_2O = H_3C.OH + CO_2 + H_2O \qquad 53,6 + 94 - 109,9 = +37,7 \text{ (gasförmig).}$$



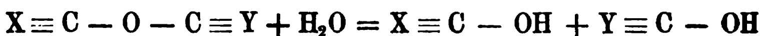
$$HO_2C.CO_2H + O + H_2O = 2CO_2 + 2H_2O \qquad 2 \times 100 + 69,6 - 197 = +72,6 \text{ (fest).}$$

In erster Linie muss darauf Nachdruck gelegt werden, dass diese Zahlen von denjenigen, welche der reinen Oxydation entsprechen:



$$X \equiv C - C \equiv Y + O = X \equiv C - O - C \equiv Y$$

wenig abweichen, da der Vorgang:



$$X \equiv C - O - C \equiv Y + H_2O = X \equiv C - OH + Y \equiv C - OH$$

im Allgemeinen von geringer Wärmeentwicklung begleitet ist (S. 120 im Mittel + 3).

Dies vorausgeschickt, ist es wichtig zu bemerken, dass die in Rede stehenden Zahlen im Mittel (+ 43) bedeutend den für Wasserstoffdurchbrechung gefundenen Werth (+ 7) übersteigen, auch nach Abzug des obigen Mittelwerths (+ 3) für die Nebenreaction; jener grössere Werth entspricht dem Vorzuge, welcher dem Zerbrechen der Kohlenstoffbindung durch Sauerstoff vor demjenigen durch Wasserstoff zukommt.

In dritter Linie sei hingewiesen auf das Zunehmen der Zahlenwerthe für die ähnliche Reaction, je nachdem dieselbe nichtoxydirte oder oxydirte Kohlenstoffatome von einander loslöst; auch diesbezüglich sei bemerkt, dass der oben als Nebenreaction bezeichnete Vorgang nicht dasselbe veranlasst; zwar findet da nach S. 120 eine Steigerung der Wärmeentwicklung statt in demselben Sinne, die Säureanhydride und Wasser wirken unter grösserer Wärmebildung ein als die Ester und Aether; der Betrag dieser Zunahme jedoch, im Maximum 14, gleicht diejenige von 43 hier nicht aus. Es steht wieder diese Erscheinung nicht allein: wo es die Verdrängung von Wasserstoff durch Sauerstoff galt, wirkte Anwesenheit des letztgenannten Elements am zu oxydirenden Kohlenstoff günstig auf die Wärmeentwicklung (S. 55), dasselbe wurde bewirkt für Chlorverdrängung (S. 82), dasselbe für Schwefelverdrängung (S. 145), dasselbe hier, wo Kohlenstoff durch Sauerstoff verdrängt wird.

Höhere Bedeutung noch erhält dieser Sauerstoffeinfluss durch die beschleunigende Wirkung, welche Sauerstoff auf Reactionen in seiner Nähe ausübt und welche auch beim Zerfallen der Kohlenstoffbindung zur Geltung kommt: das Chlor z. B. zerbricht $CCl_3 . CO_2H$, nicht $CCl_3 . CCl_3$. Auffallend zeigt sich derselbe Einfluss in den durch Wasserstoff bewirkten Kohlenstoffabspaltungen: von den Körpern zwischen $H_3C.CH_3$ und Oxalsäure, vom sauerstoffärmsten also bis zum sauerstoffreichsten, ist es der letztere, welcher bei der Reduction unter Ameisensäurebildung am wenigsten Wärme entwickelt (S. 182); dennoch ist nur bei diesem Körper die genannte Spaltung ausgeführt (S. 207), während die kräftigsten Reductionsmittel (JH) solches beim Aethan nicht vermögen. Grossartig tritt das Alles hervor im Verhalten der verschiedensten organischen Körper gegen die kräftigsten Reductionsmittel (Jodwasserstoff): jedes fremde Element, Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Metalle und Stickstoff, wird dabei dem Kohlenstoff entnommen und durch Wasserstoff ersetzt, die Kohlenstoffbindung bleibt jedoch ungestört als Kohlenwasserstoff zurück; anders bei der

kräftigen Oxydation (Verbrennung), jedes fremde Element wird auch hierbei losgerissen und ersetzt; den für seine eigene Wirkung auf die Kohlenstoffbindung beschleunigenden Einfluss hat der Sauerstoff jedoch mit sich in die Verbindung hineingeführt und das Skelett zerfällt gänzlich.

Thatsächlich seien hier nur die einfachsten Fälle berührt, und zwar die zwischen Aethan und Oxalsäure liegenden Verbindungen:

1. $H_3C \, . \, CH_3$,
2. $H_3C \, . \, CH_2OH$,
3. $H_2COH \, . \, H_2COH$ und $H_3C \, . \, COH$,
4. $H_2COH \, . \, HCO$ „ $H_3C \, . \, CO_2H$,
5. $HCO \, . \, HCO$ „ $H_2COH \, . \, CO_2H$,
6. $HCO \, . \, CO_2H$,
7. $CO_2H \, . \, CO_2H$.

Zuerst sei bemerkt, dass der erste dieser Körper, bei welchen eine Zwischenschiebung von Sauerstoff ausgeführt wurde, das sub 3 angeführte Glycol ist; elektrolytisch wurde daraus $(H_2CO)_3$ (s. g. Glycerinaldehyd) erhalten (Städel, J. B. V, 165). In zweiter Linie sei auf die grosse Oxydationsfähigkeit der Oxalsäure hingewiesen; sie stellt sich in dieser Hinsicht der Ameisensäure ganz zur Seite:

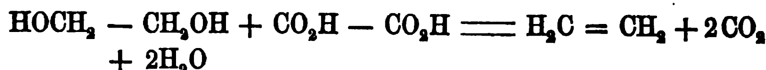

$$C_2O_4H_2 + O = 2CO_2 + H_2O \quad + 72{,}6$$


$$CO_2H_2 + O = CO_2 + H_2O \quad + 75{,}6 \text{ (S. 80)}$$

und ist bekanntlich fähig, die kräftigsten Reductionen zu bewirken.

Eine davon sei hier speciell erwähnt: eigenthümliche gleichzeitige Oxydations- und Reductionsvorgänge waren Folge der Befähigung, welche eingetretener Sauerstoff einer Verbindung mittheilt, ihren Wasserstoff gegen Sauerstoff auszutauschen (S. 79); Aehnliches fand sich aus ähnlichen Gründen bei der gegenseitigen Umwandlung von Chlor in Sauerstoff (S. 109); Andeutung desselben Vorgangs fand sich bei der Umwandlung von Schwefel in Sauerstoff (S. 146); daran schliesst

sich ein ähnlicher Fall hier, wo gleichzeitiges Erzeugen und Zerfallen einer Kohlenstoffbindung durch den oben beschriebenen Sauerstoffeinfluss ermöglicht wird; es ist die Umwandlung des Glycols durch Oxalsäure:

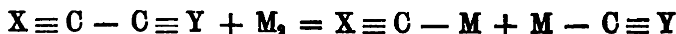


$$HOCH_2 - CH_2OH + CO_2H - CO_2H = H_2C = CH_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

die einfache Bindung im Glycol wird in die Doppelbindung des Aethylens übergeführt, diejenige in der Oxalsäure wird losgerissen unter Kohlendioxydbildung.

Die Metalle müssen, wie aus dem Früheren erhellt (S. 183), zum Sprengen der Kohlenstoffbindung wenig geeignet sein, und zwar die Leichtmetalle ebenfalls in Folge des früher Erwähnten besser, als die Schwermetalle.

Die Fälle, in welchen die Metalle am kräftigsten wirken müssen, lassen sich im Voraus feststellen durch die Vergleichung ihrer Wirkungen nach dem allgemeineren Ausdrucke:



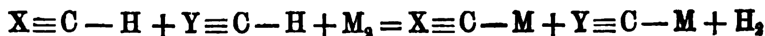
$$X \equiv C - C \equiv Y + M_2 = X \equiv C - M + M - C \equiv Y$$

mit derjenigen des Wasserstoffs:



$$X \equiv C - C \equiv Y + H_2 = X \equiv C - H + H - C \equiv Y.$$

Die erstere Reaction lässt sich als die Summe der letzteren und der Umwandlung:



$$X \equiv C - H + Y \equiv C - H + M_2 = X \equiv C - M + Y \equiv C - M + H_2$$

auffassen, und je leichter letztere stattfindet, je mehr werden die Metalle vor dem Wasserstoff den Vorzug haben. Im Allgemeinen finden demnach diese Umwandlungen schwieriger statt; wo jedoch X oder Y oder beide Stickstoff sind, oder Nitrogruppen enthalten, wird das Verhältniss ein umgekehrtes; dann eben tritt auch Spaltbarkeit ein: das Cyan wird von den Leichtmetallen, z. B. Natrium, zu Cyannatrium gebrochen (B. B. XII, 2153), das Acetonitril theilweise ebenfalls unter Cyannatriumbildung (J. B. 1868, p. 633) u. s. w.

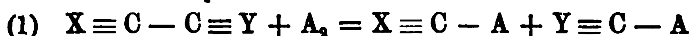
b. Das Zerfallen der einfachen Kohlenstoffbindung durch Anlegen von Verbindungen.

Auch diese Kohlenstoffabspaltungsweisen finden ihren Gesammtausdruck in einer Gleichung, derjenigen gegenüberstehend, welche der früher behandelten umgekehrten Reaction entspricht (S. 183):



$$X \equiv C - C \equiv Y + A - B = X \equiv C - A + Y \equiv C - B.$$

Wie hieraus ersichtlich, stellen sich diese Umwandlungen in einfache Beziehung zu denjenigen, welche durch Anlegen von Elementen bewirkt werden, indem dieselben sich folgendermaassen in zwei Reactionen zerlegen lassen:



$$(1)\quad X \equiv C - C \equiv Y + A_2 = X \equiv C - A + Y \equiv C - A$$



$$(2)\quad Y \equiv C - A + A - B = Y \equiv C - B + A_2,$$

von denen (1) das Zerfallen der Kohlenstoffbindung durch ein Element, und (2) eine Umwandlung ausdrückt, bei der die Kohlenstoffbindung ungeändert bleibt.

Von diesem Gesichtspunkte aus seien die hauptsächlichen hierher gehörigen Methoden betrachtet:

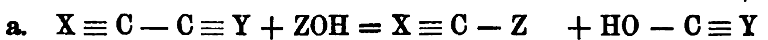
Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff finden nach früheren Betrachtungen (S. 184) ihre Stelle zwischen Wasserstoff und Jod, wenn es Zerfallen der Kohlenstoffbindung gilt, und der erstere steht in dieser Hinsicht dem letzteren voran; es kann also nicht auffallen, dass bis dahin keine Beispiele vorliegen von Kohlenstoffabspaltung, durch genannte Körper bewirkt. Selbstverständlich treten aus früheren Gründen (S. 185) die *Halogenmetalle* für diesen Zweck noch mehr, deshalb ganz zurück.

Das *Wasser* stellt sich wie früher (S. 187) etwa neben Salzsäure; demgemäss sind auch die Fälle, worin es Kohlenstoffabspaltung bewirkt, äusserst selten; so wurde Tribromessigsäure (J. B. 1873, p. 537) und Trichloressigsäure (J. B. 1875, p. 473) in wässriger Lösung bei Temperaturen zersetzt,

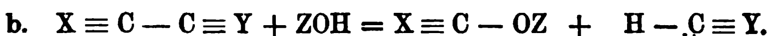
bei denen sie an und für sich ungeändert bleiben; auch mit Oxalsäure scheint dasselbe der Fall zu sein.

Die Säuren und Alkalien reihen sich dem Wasser an, indem die dadurch veranlassten Spaltungen sehr leicht mit den durch Wasser bewirkten vergleichbar sind.

Werden zuerst die von Säuren bewirkten Spaltungen in's Auge gefasst, so ergeben sich dafür zwei Spaltungsweisen, welche in folgenden Gleichungen, worin ZOH die Säure darstellt, einen allgemeinen Ausdruck finden:

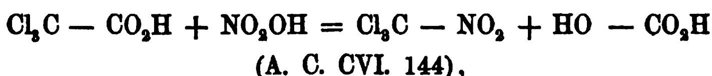


a. $X \equiv C - C \equiv Y + ZOH = X \equiv C - Z \quad + HO - C \equiv Y$



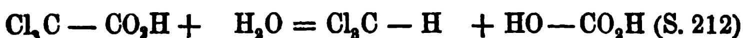
b. $X \equiv C - C \equiv Y + ZOH = X \equiv C - OZ \; + \; H - C \equiv Y.$

Erstere Spaltung wurde mit Salpetersäure bei der Trichloressigsäure bewirkt:

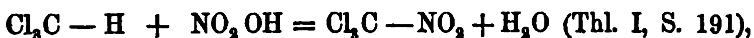


$$Cl_3C - CO_2H + NO_2OH = Cl_3C - NO_2 + HO - CO_2H$$
(A. C. CVI. 144),

und liess sich erwarten, da beide Reactionen, in welche sie sich nach der früher entwickelten Methode zerlegen lässt, ausführbar sind:



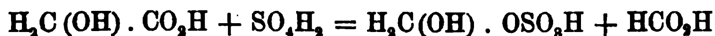
$Cl_3C - CO_2H + H_2O = Cl_3C - H + HO - CO_2H$ (S. 212)



$Cl_3C - H + NO_2OH = Cl_3C - NO_2 + H_2O$ (Thl. I, S. 191),

auch lässt sich bei der berechtigten Verallgemeinerung der Ausführbarkeit dieser letzteren Reaction (S. 157) voraussagen, dass diese Spaltung durch Salpetersäure leichter als diejenige durch Wasser stattfinden muss.

Die durch Gleichung b ausgedrückte Spaltungsweise scheint durch Schwefelsäure bewirkt zu werden bei den Säuren, welche die Gruppe $C(OH) . CO_2H$ enthalten (z. B. Glycolsäure, B. B. X, 634):



$$H_2C(OH) . CO_2H + SO_4H_2 = H_2C(OH) . OSO_3H + HCO_2H$$

welche Gruppe $H_2C(OH)OSO_3H$ nachher durch anwesendes Wasser in $H_2C = O$ verwandelt wird. Auch diese Reaction

lässt sich durch Zerlegung zu der Spaltung durch Wasser in Beziehung bringen:

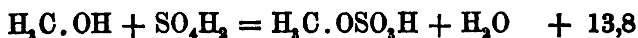


(1) $X \equiv C - C \equiv Y + H_2O = X \equiv C - OH + H - C \equiv Y$



(2) $X \equiv C - OH + SO_4H_2 = X \equiv C - OSO_3H + H_2O.$

Da die letztere Umwandlung, unter bedeutender Wärmeentwicklung sich vollziehend, sehr leicht ausführbar ist:



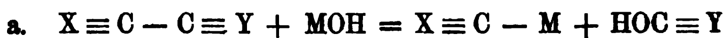
$H_3C.OH + SO_4H_2 = H_3C.OSO_3H + H_2O \quad + 13,8$



$H_5C_2.OH + SO_4H_2 = H_5C_2.OSO_3H + H_2O \quad + 14,7,$

so ist es erklärlich, dass Schwefelsäure einen Vorzug vor Wasser haben kann, wenn es Abspaltung von Kohlenstoffbindung gilt.

Die Wirkung der Alkalien ist ebenfalls in zwei Richtungen vor sich gehend denkbar:



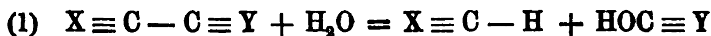
a. $X \equiv C - C \equiv Y + MOH = X \equiv C - M + HOC \equiv Y$



b. $X \equiv C - C \equiv Y + MOH = X \equiv C - OM + HC \equiv Y.$

Beim Vergleiche dieser Reactionen mit dem Zerfallen durch Wasser tritt sofort hervor, in welchen Fällen ein Vorzug zu erwarten ist:

Zunächst die erstere Spaltungsweise (a), welche sich folgenderweise zerlegen lässt:



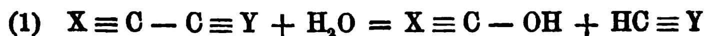
(1) $X \equiv C - C \equiv Y + H_2O = X \equiv C - H + HOC \equiv Y$



(2) $X \equiv C - H + MOH = X \equiv C - M + H_2O$

Je nachdem also die Reaction (2) ausführbar ist oder nicht, hat man mehr oder weniger Fähigkeit bei den Alkalien zu erwarten, als beim Wasser; ersteres ist der Fall, wenn X Stickstoff ist oder Nitrogruppen enthält.

In zweiter Linie sei vor Anführung der Thatsachen die zweite Spaltungsweise (b) zerlegt, so dass sie der durch Wasser bewirkten an die Seite tritt:



(1) $X \equiv C - C \equiv Y + H_2O = X \equiv C - OH + HC \equiv Y$



(2) $X \equiv C - OH + MOH = X \equiv C - OM + H_2O.$

Je nachdem auch hier die Reaction (2) ausführbar ist oder nicht, haben die Alkalien den Vorzug oder nicht; dasselbe ist der Fall, wenn X ein doppelt an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoffatom enthält, oder Stickstoff ist.

Ein dritter Fall umfasst die beiden, welche hier erörtert wurden, und trifft da zu, wo die beiden durch Wassereinwirkung zu erzielenden Spaltungsproducte $X \equiv C - OH$ und $Y \equiv CH$ durch Alkalien unter Wärmeentwicklung in $X \equiv C - OM$ und $Y \equiv C - M$ übergeführt werden können; die Spaltungsgleichung erhält dann eine andere Form:



$$X \equiv C - C \equiv Y + 2MOH = X \equiv C - OM + Y \equiv C - M + H_2O.$$

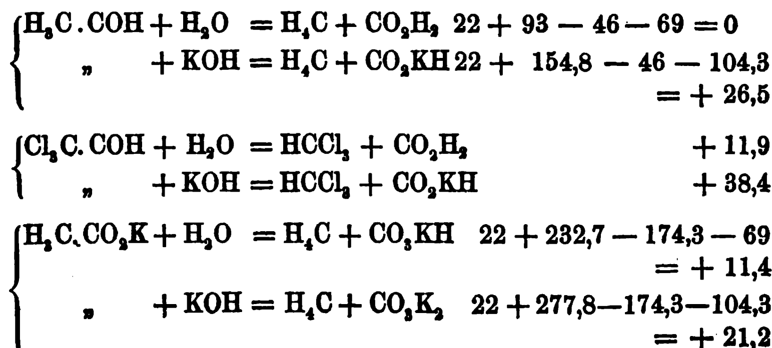
Kehrt man zu den Thatsachen zurück, so findet sich der erste Fall von erhöhter Spaltbarkeit durch Alkalien bei den Cyaniden. Kali vermag diejenigen der Formel $NC - C(OH)X$ (Additionsproducte von NCH an Aldehyde und Ketone) theilweise wenigstens zu spalten nach der Gleichung:



$$NC - C(OH)X + KOH = NCK + XC(OH)_2.$$

Die Oxyde schwerer Metalle wären hier am geeignetsten, sind jedoch nicht angewendet.

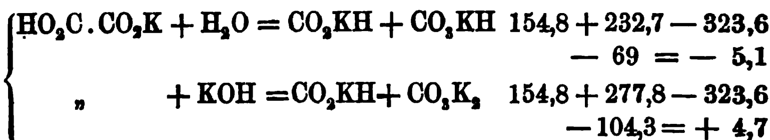
Der zweite Fall umfasst Aldehyde und Säuren (resp. deren Salze); die erhöhte Spaltbarkeit durch Alkalien, von welchen die Oxyde der Leichtmetalle hier am kräftigsten wirken, zeigt sich in den thermischen Daten:



$$\left\{\begin{array}{lll} H_3C.COH + H_2O & = H_4C + CO_2H_2 & 22 + 93 - 46 - 69 = 0 \\ \quad " \quad + KOH & = H_4C + CO_2KH & 22 + 154{,}8 - 46 - 104{,}3 \\ & & = + 26{,}5 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{lll} Cl_3C.COH + H_2O & = HCCl_3 + CO_2H_2 & + 11{,}9 \\ \quad " \quad + KOH & = HCCl_3 + CO_2KH & + 38{,}4 \end{array}\right.$$

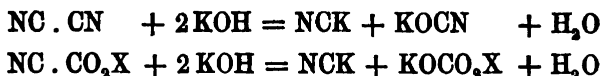
$$\left\{\begin{array}{lll} H_3C.CO_2K + H_2O & = H_4C + CO_3KH & 22 + 232{,}7 - 174{,}3 - 69 \\ & & = + 11{,}4 \\ \quad " \quad + KOH & = H_4C + CO_3K_2 & 22 + 277{,}8 - 174{,}3 - 104{,}3 \\ & & = + 21{,}2 \end{array}\right.$$



$$\begin{cases} HO_2C.CO_2K + H_2O = CO_2KH + CO_2KH & 154{,}8 + 232{,}7 - 323{,}6 \\ & -\ 69 = -\ 5{,}1 \\ \quad " \qquad + KOH = CO_2KH + CO_3K_2 & 154{,}8 + 277{,}8 - 323{,}6 \\ & -104{,}3 = +\ 4{,}7 \end{cases}$$

Offenbar und natürlich sind es die Aldehyde, deren Spaltbarkeit bei Gebrauch von Alkalien am bedeutendsten zunimmt; thatsächlich findet sich dasselbe im Chloral[1]) und Bromal, auch der Aldehyd $CBr(SO_3K)_2 - COH$ wurde durch kohlensaures Kali unter Bildung von Ameisensäure und $CHBr(SO_3K)_2$ zerlegt (J. B. 1872, 579), das Glyoxal schliesslich (COH . COH), um bei möglichst einfachen Fällen zu bleiben, zerfällt mit Ammoniak theilweise unter Bildung von Ameisensäure (J. B. 1875, p. 658). Auch bei den Säuren macht sich diese erhöhte Spaltbarkeit geltend, und als solche sei die Methanbildung aus essigsaurem, diejenige von Chloroform und Bromoform aus trichlor- und tribromessigsaurem Kali, das theilweise Zerfallen der Glyoxalsäure unter Kohlensäurebildung bei der Behandlung mit Ammoniak (B. B. XII, 244) und dasjenige des oxalsauren Kalis durch Erhitzen mit Kali erwähnt.

Das Zusammenwirken der beiden Gründe für die Zunahme der Spaltbarkeit findet sich beim Cyan und bei den Cyankohlensäurederivaten (J. B. 1873, 529), welche zerlegt werden unter Aufnahme von Metall in die beiden Spaltungsproducte:



$$NC.CN + 2KOH = NCK + KOCN + H_2O$$
$$NC.CO_2X + 2KOH = NCK + KOCO_2X + H_2O$$

Noch ein wichtiger Punkt bleibt bei diesen Spaltungen durch Wasser und seine Verwandten (Säuren und Alkalien) aufzuklären. Die allgemeine Gleichung, welche diese Spaltung ausdrückt:

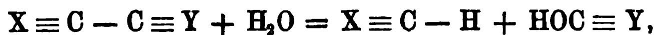
---

[1]) Die erhöhte Wärmebildung bei der Spaltung von Chloral im Vergleich mit Aldehyd, welche von erhöhter Spaltbarkeit begleitet ist, reiht sich im vorliegenden Falle an die Theil I. S. 149 gemachte Bemerkung, dass bei Anhäufung von Halogenen am Kohlenstoff eine Neigung zur Wasserstoffaufnahme besteht. Auch die grosse Spaltbarkeit von Trichloressigsäure der Essigsäure gegenüber (durch Wasser S. 212 und Alkalien) stellt sich hierneben.



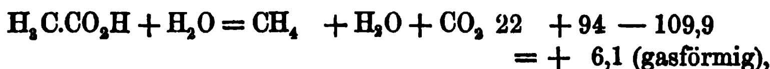
$$X \equiv C - C \equiv Y + H_2O = X \equiv C - OH + HC \equiv Y$$

schliesst bei Verschiedenheit von Y und X eine doppelte Möglichkeit ein, die durch Hinzufügung der folgenden zweiten Gleichung umschrieben wird:

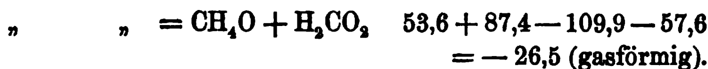


$$X \equiv C - C \equiv Y + H_2O = X \equiv C - H + HOC \equiv Y,$$

und die hier berührte Frage läuft dann darauf hinaus, *welches von den beiden Kohlenstoffatomen den Wasserstoff, und welches den Sauerstoff (die Hydroxylgruppe) des Wassers erhält.* Wird die bekannte Fähigkeit, welche schon anwesender Sauerstoff für weitere Oxydation in seiner Umgebung mit sich bringt, in's Auge gefasst, so ist die Erwartung berechtigt, dass die Hydroxylgruppe demjenigen der beiden Kohlenstoffatome zu Theil wird, welches bereits die grösste Sauerstoffmenge gebunden enthält; bei der Essigsäure drückt sich dasselbe in den thermischen Zahlen für die beiden möglichen Umwandlungen scharf aus:



$$H_3C.CO_2H + H_2O = CH_4 + H_2O + CO_2 \quad 22 + 94 - 109{,}9$$
$$= + \ 6{,}1 \text{ (gasförmig)},$$

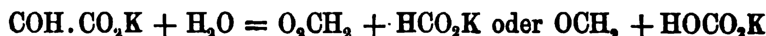


$$\text{„} \qquad \text{„} \quad = CH_4O + H_2CO_3 \quad 53{,}6 + 87{,}4 - 109{,}9 - 57{,}6$$
$$= - 26{,}5 \text{ (gasförmig)}.$$

Da jedoch diese *Spaltungen durch Wasser* sich thatsächlich selten ausführen lassen, so fragt es sich vielmehr, ob dasselbe Verhalten sich zeigen wird, falls zur Spaltung Alkalien und Säuren benutzt werden, und ob auch dann die Gruppen OM und OZ dem höchstoxydirten der beiden Kohlenstoffatome zu Theil werden. In dieser Beziehung sei Folgendes bemerkt:

Bei *Anwendung von Alkalien* lässt sich erwarten, dass, falls die Verbindung nur Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthält und sich nur an einem der beiden Kohlenstoffatome doppelt gebundener Sauerstoff vorfindet, die Spaltung ebenfalls dem sauerstoffreichsten Theile neuen Sauerstoff

zubringen wird, weil nur dann salzartige Verbindungen entstehen (also bei $H_3C.COH$, $H_3C.CO_2K$, $H_2COH.COH$, $H_2COH.CO_2K$); enthalten jedoch beide Kohlenstoffatome doppelt gebundenen Sauerstoff (also bei $COH.CO_2K$), so kann, da das Anlegen von Sauerstoff an den wenigst oxydirten Kohlenstoff den Säurecharakter mehr verstärkt als umgekehrt:



$$COH.CO_2K + H_2O = O_2CH_2 + HCO_2K \text{ oder } OCH_2 + HOCO_2K$$

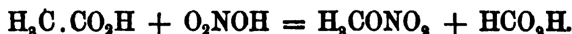
eine Umkehrung eintreten; die erwähnte Kohlensäureabspaltung in diesem Falle (S. 216) zeigt jedoch, dass sie, bei der Glyoxalsäure wenigstens, noch nicht ganz in den Vordergrund gekommen ist.

Bei Anwendung von Säuren zur Spaltung tritt jedoch sofort eine kräftige Wirkung dem Anlegen von Sauerstoff (OZ) an den sauerstoffreichsten Theil entgegen, da in diesem Falle säureanhydridähnliche Verbindungen entstehen, im anderen Falle Ester:



$$CH_3.CO_2H + ZOH = H_4C + ZOCO_2H \text{ oder } H_3COZ + HCO_2H$$

und, wie oben erwähnt (S. 214), beruht der ganze Vorzug der Säuren vor Wasser hinsichtlich der Spaltung in der Wärmeentwicklung der Esterbildung, während Anhydridbildung bekanntlich unter Wärmeabsorption vor sich geht. Ein directer Beleg für diese Vermuthung findet sich in der Thatsache, dass die Essigsäure durch Salpetersäureäthyläther in Methylnitrat und Ameisensäure (welche sich weiter zu Kohlendioxyd und Wasser oxydirt) gespalten wird (J. B. 1869, 351); die hier auftretende Umwandlung kommt im Grunde wohl auf folgende hinaus:

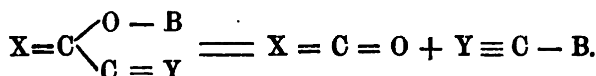


$$H_3C.CO_2H + O_2NOH = H_3CONO_2 + HCO_2H.$$

Dass die Glycolsäure durch Schwefelsäure so gespalten wird, dass, nachdem Wasser weitere Umwandlung herbeigeführt hat, Ameisensäure und Aldehyd, statt Kohlendioxyd und Alkohol entstehen, ist ein Beispiel dieser Umkehrung, welche unter den bemerkten Umständen allgemein einzutreten scheint.

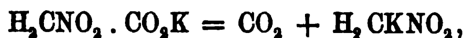
c. Das Zerfallen der einfachen Kohlenstoffbindung durch spontane Abspaltung.

Diese dritte Abspaltungsweise steht der früher erörterten Bildungsweise der Kohlenstoffbindung durch Addition (S. 190) gegenüber, und zur möglichst analogen Behandlung seien zuerst die Fälle besprochen, welche dem Anlegen an doppelt gebundenen Sauerstoff (S. 190) gegenüberstehen und durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



$$X{=}C\begin{matrix}\diagup O - B \\ \diagdown C \equiv Y\end{matrix} = X = C = O + Y \equiv C - B.$$

Damals (l. c.) stellten sich in den Vordergrund die Fälle, in denen B *ein Metall* war; bei umgekehrter Reaction treten dieselben ganz zurück, nur was da ausgeschlossen war, wird hier Möglichkeit; demgemäss ist diese Umwandlung zu erwarten, falls Y Stickstoff ist oder Nitrogruppe enthält; die Verbindung $O = C\begin{matrix}\diagup OK \\ \diagdown CH_2NO_2\end{matrix}$ (nitroessigsaures Kali) entspricht dieser zweiten Voraussetzung und scheint sich sofort zu zersetzen:

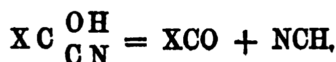


$$H_2CNO_2 . CO_2K = CO_2 + H_2CKNO_2,$$

wie es die Bildung von $H_3C . NO_2$ aus chloressigsaurem und salpetrigsaurem Kali wahrscheinlich macht. Die Salze $O\,C\begin{matrix}\diagup OM \\ \diagdown CN\end{matrix}$ (Cyancarbonate) müssen wohl sehr leicht in ähnlicher Weise zerfallen, besonders, aus früher angeführten Gründen (S. 191), diejenigen der Schwermetalle.

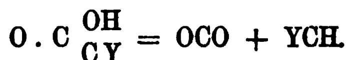
In zweiter Linie wurden früher (S. 192) die Fälle aufgeführt, in welchen B *ein Wasserstoffatom* war; dem entsprechend tritt das Umgekehrte hier schon häufiger auf:

1. Die Additionsproducte von Cyanwasserstoff an Aldehyde und Ketone spalten sich öfters beim Erhitzen im umgekehrten Sinne:



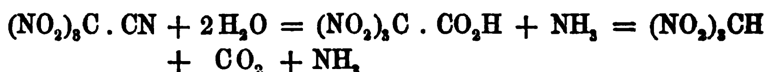
$$XC\begin{matrix}OH \\ CN\end{matrix} = XCO + NCH,$$

2. Das Kohlendioxyd wird öfters aus der Carboxylgruppe abgespalten:



$$O \cdot C\begin{matrix}OH\\CY\end{matrix} = OCO + YCH.$$

Ziemlich leicht findet dasselbe statt, wenn Y viel Sauerstoff enthält, z. B., um einfache Fälle zu nehmen, bei Oxalsäure, der Methyloxalsäure; oder der Sauerstoff ist in Form von Nitrogruppen anwesend, so scheint Nitroessigsäure sofort zu zerfallen (Knallquecksilber und Schwefelwasserstoffwasser geben Nitromethan und Kohlendioxyd), wie auch Nitropropionsäure (B. B. XIII. 1116); ähnlich verhält sich wohl die Trinitroessigsäure, da Trinitroacetonitril von Wasser in Ammoniak, Kohlendioxyd und Nitroform zerlegt wird:



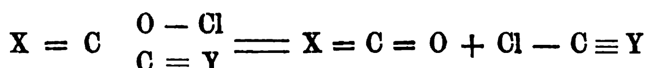
$$(NO_2)_3C \, . \, CN + 2\,H_2O = (NO_2)_3C \, . \, CO_2H + NH_3 = (NO_2)_3CH + CO_2 + NH_3$$

oder der Sauerstoff kann in Form einer Sulfonsäuregruppe darin enthalten sein: die Säure $CH(SO_3H)_2 \, . \, CO_2H$ z. B. scheint wohl sehr leicht zu zerfallen, wie aus der Bildung von $H_2C(SO_3H)_2$ erhellt bei Einwirkung von SO_3 auf Essigsäure und ähnliche Verbindungen; der Sauerstoff kann schliesslich in Form einer Carboxylgruppe vorhanden sein, wie solches die Spaltbarkeit der Säuren darlegt, welche die Gruppe $C(CO_2H)_2$ enthalten.

Auch findet dasselbe statt, wenn die oben als Y bezeichnete Gruppe Stickstoff ist, und zeigt sich in der Nichtexistenzfähigkeit der Cyankohlensäure ($NC \, . \, CO_2H$), die sich vielleicht wiederfindet in der ziemlich leichten Abspaltung des Kohlendioxyds aus den Amidosäuren, welche die Gruppe $C(NH_2)\,CO_2H$ enthalten.

Um, bei den einfachen Fällen bleibend, möglichst vollständig zu sein, sei die Spaltungsfähigkeit des Kohlendioxyds aus der Gruppe $C \equiv C - CO_2H$ erwähnt, welche sich im spontanen Zerfallen der Säure $CCl \equiv C \, . \, CO_2H$ (B. B. XII. 57) zeigt, wie in der äusserst leichten Zersetzbarkeit der Säure $CO_2H \, . \, C \equiv C \, . \, CO_2H$ (B. B. XII. 2212) und $C_6H_5 \, . \, C \equiv C \, . \, CO_2H$ (Wurtz, Dict. Phénylpropiolique).

Die bis jetzt erwähnten Abspaltungen stellten sich neben analoge Additionen, welche bereits im Früheren erörtert wurden; falls in der allgemeinen Abspaltungsgleichung B Chlor oder Brom ist, handelt es sich um eine Reihe Reactionen:



$$X = C \begin{matrix} O - Cl \\ C \equiv Y \end{matrix} = X = C = O + Cl - C \equiv Y$$

welche voraussichtlich nur in einer Richtung vor sich gehen können; sie müssen namentlich von einer weit grösseren Wärmeentwicklung begleitet sein, als die vorigen Reactionen, welche schon oft ausführbar waren, da eine Verbindung $X = C \langle \begin{matrix} O - Cl \\ C \equiv Y \end{matrix}$ eine kleinere Bildungswärme haben muss, als $X = C \langle \begin{matrix} O - H \\ C \equiv Y \end{matrix}$, wie Cl_2O eine kleinere Bildungswärme hat, als H_2O; anderseits hat $Cl - C \equiv Y$ nach Früherem eine grössere Bildungswärme, als $H - C \equiv Y$ in den meisten Fällen.

Mag auch die Existenz des Essigsäurechlors $H_3C . CO_2Cl$ in Zweifel gezogen sein (B. B. XII. 26), so ist doch das beobachtete Entstehen von Chlormethyl und Kohlendioxyd aus Essigsäure und unterchloriger Säure wohl Folge einer Abspaltung in obigem Sinne (J. B. 1870, p. 438):



$$H_3C.CO_2H + ClOH = H_3C.CO_2Cl + H_2O = H_3CCl + CO_2 + H_3O,$$

hieran reihen sich unbedingt die zahllosen Fälle, in denen Halogene bei Einwirkung auf organische Salze eine ähnliche Abspaltung bewirken, wie bei der Trichloressigsäure (B. B. X. 678):



$$Cl_3C.CO_2K + Br_2 = Cl_3C.CO_2Br + BrK = Cl_3CBr + CO_2 + BrK.$$

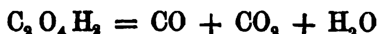
Die Abspaltung des Kohlenoxyds steht auch hier der früheren umgekehrten Reaction (S. 195) gegenüber und vervollständigt gewissermaassen das früher über diese Umwandlung Vorausgesagte, da sowohl beim Aldehyd als bei der Oxalsäure diese Kohlenoxydabspaltung, unter Bildung von resp. Methan und Kohlensäure, ausgeführt wurde.

Hierneben stehen einige Anhydride, welche in ähnlicher Weise zerfallen, und darunter zunächst das Anhydrid der Oxalsäure $\left(O\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ CO\end{matrix}\right.\right)$, welches sogar nicht existenzfähig zu sein scheint:



$$C_2O_3 = CO + CO_2.$$

Dass diese Umwandlung von bedeutender Wärmebildung begleitet sein muss, erhellt daraus, dass die Umwandlung:



$$C_2O_4H_2 = CO + CO_2 + H_2O$$

von unbedeutender Wärmebildung begleitet ist, und der Bildung eines Säureanhydrids aus Säure, also hier:



$$C_2O_4H_2 = C_2O_3 + H_2O$$

eine bedeutende Wärmeabsorption entspricht (im Mittel nach S. 134 etwa — 11; in diesem Falle unbedingt noch weniger). Die beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs mit in Betracht gezogen, ist die leichte Spaltbarkeit von C_2O_3 zu erwarten. Hieran schliessen sich zwei Fälle einer wenn nicht ähnlichen Nichtexistenzfähigkeit, so doch ähnlichen Spaltbarkeit, im Glycolid $\left(\text{vielleicht } O\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.\right)$:



$$C_2O_2H_2 = CO + H_2CO$$

und im gechlorten Glycolid, wohl Zwischenproduct bei der Spaltung des trichloressigsauren Kalis in der Hitze:



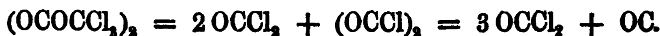
$$CCl_3 . CO_2K = KCl + C_2Cl_2O_2 = KCl + CO + Cl_2CO.$$

Hierneben steht wahrscheinlich auch das Chlorid der Oxalsäure, das wohl nach folgender Gleichung zerfällt:



$$O_2C_2Cl_2 = OC + OCCl_2,$$

indem das perchlorirte oxalsaure Methyl, welches durch Hitze dieses Chlorid geben muss, dennoch nur Kohlenoxyd und Kohlenoxychlorid entwickelt:



$$(OCOCCl_3)_2 = 2\,OCCl_2 + (OCCl)_2 = 3\,OCCl_2 + OC.$$

An diese Spaltungsweise schliesst sich die Bildung von Chloracetyl bei Einwirkung von PCl_5 auf Pyrotraubensäure, indem dabei das zuerst gebildete $H_3C.CO.COCl$ wahrscheinlich in $H_3C.COCl$ und CO zerfällt (B. B. XI. 389).

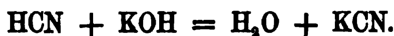
d. Die Hülfsmittel, welche obige Reactionen erleichtern,

schliessen sich den früheren (S. 194) ganz an, und seien hier nur andeutungsweise erwähnt. Gilt es Vermehrung der Wärmeentwicklung, so kann entweder (in den Reactionen sub a und b) der spaltende Körper, z. B. Sauerstoff, in Form einer Verbindung oder eines Gemenges zugesetzt werden, woraus er unter Wärmebildung entwickelt oder entnommen werden kann; diese Methoden wurden aber schon erörtert bei der Oxydation am Kohlenstoff (S. 64) u. s. w.; oder (in den Reactionen sub a, b und c) die abgespaltenen Theile können unter Wärmeentwicklung weiter umgewandelt werden; dahin gehört z. B. der schon (S. 216) erwähnte Fall, in welchem Alkalien das Cyan spalten; die Base spielt hier wesentlich eine doppelte Rolle, indem sie einerseits die Spaltung bewirkt:



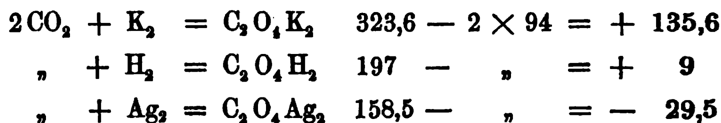
$$C_2N_2 + KOH = HCOK + HCN,$$

anderseits mit einem der Spaltungsproducte weiter sich verwandelt:



$$HCN + KOH = H_2O + KCN.$$

Um die möglichst parallele Behandlung der Bildungs- und Spaltungsmethoden einer Kohlenstoffbindung durchzuführen, sei hier auf die Bildung von Oxalsäure aus Kohlendioxyd und Kalium zurückgegriffen; wie erwähnt (S. 197), war das Hauptmoment dieser Umwandlung die grosse Neigung des Kaliums, sich dem Sauerstoff anzulegen; werden an dessen Stelle Elemente verwendet, welche sich Sauerstoff weniger gern anlegen, so muss die Bindungsneigung der Kohlenstoffatome damit bedeutend abnehmen, wie die thermischen Daten zeigen:



$$2\,CO_2 + K_2 = C_2O_4K_2 \quad 323{,}6 - 2 \times 94 = + 135{,}6$$
$$\text{„} \quad + H_2 = C_2O_4H_2 \quad 197 - \text{„} = + 9$$
$$\text{„} \quad + Ag_2 = C_2O_4Ag_2 \quad 158{,}5 - \text{„} = - 29{,}5$$

Dem entsprechend kehrt die Umwandlung um, und die letzte Weise, in welcher die Kohlenstoffbindung gespalten wird, ist das Zerfallen des Silberoxalats in Kohlendioxyd und Metall; selbstverständlich werden bei Anwesenheit von Halogenen sämmtliche Reactionen umgekehrt, und es wird dadurch die Kohlenstoffbindung in allen Fällen gespalten.

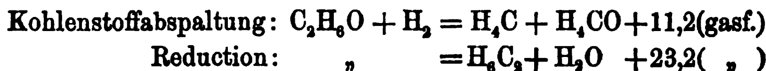
Unter den diese Reactionen beschleunigenden Mitteln treten auch hier Chlor- und Bromaluminium auf; dieselben wurden bereits bei den betreffenden Umwandlungen als solche Mittel erwähnt (S. 207).

Die Trägheit der Kohlenstoffbindung. Die eigenthümliche Trägheit, öfters charakteristisch für die Umwandlungen, welche am Kohlenstoff vor sich gehen, und demnach auf dem ganzen Gebiete der organischen Chemie wieder anzutreffen, wie schon an mehreren Orten erwähnt (S. 149, 165), findet ihren höchsten Ausdruck in einer Widerstandsfähigkeit der Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff, vermöge deren im grossen Ganzen bei der Mehrheit der Reactionen diese Bindung überhaupt nicht angegriffen wird.

Es drückt sich dieses Verhalten schon im Begriffe „Radikal" aus, und macht sich ferner geltend in dem Eintheilungsprincipe der organischen Chemie, welches in erster Linie die Art des Kohlenstoffskeletts berücksichtigt; denn bei dieser Eintheilung treten die meisten Beziehungen auf, weil die Mehrheit der Reactionen das Kohlenstoffskelett unverändert lässt. Ganz überflüssig ist es demnach, hiervon den Nachweis zu liefern, und es sei nur die Frage berührt, ob diese Trägheit darin ihren Grund findet, dass beim Zerspalten einer Kohlenstoffbindung durch ein Reactiv weniger Wärme gebildet wird, als durch eine andere Umwandlung, die dasselbe zu bewirken im Stande ist; oder ob hier eine

Trägheit vorliegt im Sinne derjenigen, welche den langsamen Verlauf der Umwandlungen am Kohlenstoff verursacht. Es seien diesbezüglich folgende Daten zusammengestellt:

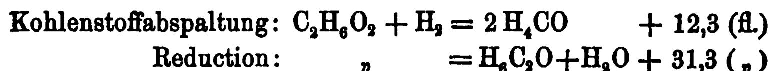
1. Einwirkung von Wasserstoff auf Aethylalkohol:



Kohlenstoffabspaltung: $C_2H_6O + H_2 = H_4C + H_4CO + 11{,}2$ (gasf.)

Reduction: „ $= H_6C_2 + H_2O + 23{,}2$ („)

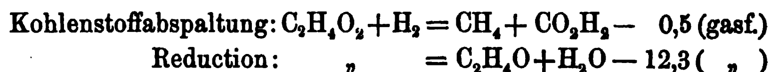
2. Einwirkung von Wasserstoff auf Aethylenalkohol:



Kohlenstoffabspaltung: $C_2H_6O_2 + H_2 = 2\,H_4CO + 12{,}3$ (fl.)

Reduction: „ $= H_6C_2O + H_2O + 31{,}3$ („)

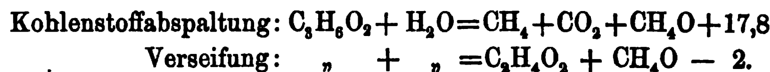
3. Einwirkung von Wasserstoff auf Essigsäure:



Kohlenstoffabspaltung: $C_2H_4O_2 + H_2 = CH_4 + CO_2H_2 - 0{,}5$ (gasf.)

Reduction: „ $= C_2H_4O + H_2O - 12{,}3$ („)

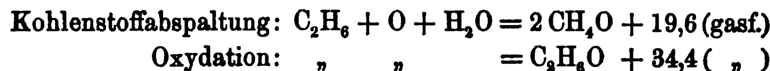
4. Einwirkung von Wasser auf essigsaures Methyl:



Kohlenstoffabspaltung: $C_3H_6O_2 + H_2O = CH_4 + CO_2 + CH_4O + 17{,}8$

Verseifung: „ + „ $= C_2H_4O_2 + CH_4O - 2.$

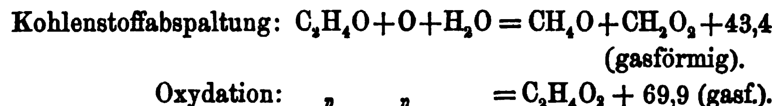
5. Oxydation von Aethan:



Kohlenstoffabspaltung: $C_2H_6 + O + H_2O = 2\,CH_4O + 19{,}6$ (gasf.)

Oxydation: „ „ $= C_2H_6O + 34{,}4$ („)

6. Oxydation von Aldehyd:



Kohlenstoffabspaltung: $C_2H_4O + O + H_2O = CH_4O + CH_2O_2 + 43{,}4$ (gasförmig).

Oxydation: „ „ $= C_2H_4O_2 + 69{,}9$ (gasf.).

Wirklich entspricht in den Fällen 1, 2, 5, 6 der ohne Kohlenstoffabspaltung vor sich gehenden Reaction die grössere Wärmeentwicklung; diese Fälle sind also nicht entscheidend; anders jedoch 3 und 4, in denen die ohne Kohlenstoffabspaltung vor sich gehende Umwandlung dennoch thermisch zurücksteht; es ist leicht nachzuweisen, dass in vielen Fällen, bei denen die Wärmeentwicklungen sich durch Analogie ungefähr bestimmen lassen, dasselbe Verhältniss obwaltet, und demnach eine wirkliche Trägheit vorliegt.

Wichtig ist es, hinzuzufügen, dass diese Trägheit sehr beeinflusst wird von Demjenigen, was den zu trennenden Kohlenstoffatomen anhaftet; folgende thermische Daten:



$$H_3C . CH_3 + H_2 = 2 CH_4 + 14,6$$



$$CO_2H . CO_2H + H_2 = 2 CO_2H_2 - 6$$

verbunden mit den Thatsachen, dass Aethan-Reduction selbst von den kräftigsten Agentien (JH z. B.) nicht bewirkt werden kann, während die bezeichnete analoge Oxalsäure-Umwandlung, wie an der betreffenden Stelle erwähnt (S. 207), verwirklicht wurde, stellen es klar heraus, dass hier, wie so oft, der Sauerstoff beim Ersatze von Wasserstoff eine beschleunigende Wirkung auf die weiteren Umwandlungen ausübt. Noch an anderer Stelle tritt dasselbe hervor, wie folgende Daten zeigen:



$$H_3C . CO_2H = CO_2 + CH_4 + 6,1$$



$$CO_2H . CO_2H = CO_2 + H_2CO_2 - 1,5,$$

dennoch scheint die erstere Umwandlung schwierig oder nicht statt zu finden, während letztere ausgeführt wurde; daran schliesst sich dann eine Reihe früher erwähnter ähnlicher Umwandlungen, welche immer bei Anwesenheit sauerstoffreicher Gruppen stattfinden (S. 220).

Das Zerfallen der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung ($C = C$ und $C \equiv C$).

Ganz wie beim umgekehrten Vorgange (S. 199) behalten die Methoden zur Kohlenstoffabspaltung hier ihren relativen Werth bei, falls es Umwandlung von doppelter in einfache oder von dreifacher in doppelte Bindung gilt, wirken jedoch in den letzten Fällen bedeutend leichter. Die Beweisführung ist wie früher, und andeutungsweise sei nur Folgendes erwähnt:

1. In vergleichbaren Fällen (z. B. C_2Cl_4 und C_2Cl_6) geht Addition an Kohlenstoff (z. B. von Chlor) leichter vor sich als Kohlenstoffabspaltung.

2. Körper, welche sich zum Kohlenstoffabspalten nicht eignen, können doch bisweilen doppelte Bindung in einfache umwandeln u. s. w., wie z. B. Jod.

3. Körper, welche sich an Kohlenstoff addiren und auch Kohlenstoffbindung spalten können, bewirken dennoch, wenn sie letztere Reaction ausführen könnten, öfters andere Umwandlungen; so addirt Chlor sich an C_2H_4, substituirt jedoch C_2H_6, ohne es zu brechen.

4. Falls eine Verbindung mehrfach und einfach gebundenen Kohlenstoff enthält, wird durch Anwendung einer der Methoden zur Kohlenstoffspaltung zuerst die mehrfache in einfache Bindung verwandelt.

Diese Ergebnisse und der Vergleich des Unterschiedes zwischen Umwandlung der mehrfachen in einfache Kohlenstoffbindung und gänzlichem Abspalten, mit demjenigen zwischen Umwandlung der einfachen in mehrfache Kohlenstoffbindung und gänzlichem Entstehen, berechtigen zu dem Schlusse, dass nicht die Richtung, worin die Reactionen vor sich gehen, sondern die Geschwindigkeit, womit sie in beiden Richtungen stattfinden, eine andere ist, und zwar bedeutend grösser, wenn die Reaction die Zahl der kohlenstoffhaltigen Moleküle ungeändert lässt. Diese Beschleunigung in beiden Richtungen spricht sich klar aus in der leicht eintretenden Umkehrung einiger Reactionen, welche die Doppelbindung in einfache umwandeln können; nach früheren Angaben müssen dieselben hauptsächlich gefunden werden bei der Einwirkung von Jod, von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff und von Wasser; öfters sind derartige Reactionen dann auch Dissociationen, im einen oder im anderen Sinne vor sich gehend mit einfacher Aenderung von Druck und Temperatur, so Jod und Aethylen, die Wasserstoffsäuren und Amylen, Wasser und Fumarsäure u. s. w. Reactionen, bei denen gänzliches Abspalten oder Entstehen der Kohlenstoffbindung stattfindet, kommt dieser Charakter nur höchst selten zu.

Schon jetzt scheint ein Einblick möglich in die Ursache dieser eigenthümlichen Reactionsbeschleunigungen. In einem

Falle ist namentlich die Wärmebildung bestimmt, welche bei analogen Umwandlungen stattfindet, falls es Addition oder Abspalten gilt:


$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ 43,5 (B. B. XIII, 1321)


$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ 29,2


$C_2H_6 + H_2 = 2\,CH_4$ 14,6.

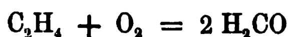
Das Abspalten ist also in diesen analogen Fällen von weniger Wärmebildung begleitet als die Addition, sehr oft in vergleichbaren Fällen Ausdruck eines langsameren Verlaufes; erstere Reactionen wurden ausgeführt, letztere nicht; im umgekehrten Falle, wo diese thermischen Zahlen das Zeichen ändern, würde man zum umgekehrten Schlusse berechtigt sein, und zwar dahin, dass jetzt das Entstehen der Kohlenstoffbindung leichter stattfände, als der Uebergang derselben in Doppelbindung; jetzt jedoch haben die Fälle ihre Vergleichbarkeit verloren, da der erstgenannte Schritt ein Zusammenbringen zweier Moleküle, der zweite nur eine Aenderung im Moleküle ist; und noch weiter kann man gehen, darauf Nachdruck legend, dass ersterem sehr oft, mit letzterem verglichen, eine besondere Schwierigkeit entgegentritt, was nachher erörtert werden wird (S. 252).

Die Methoden zum Spalten der doppelten und dreifachen Bindung könnten hiermit auf diejenigen zurückgeführt werden, welche die einfache Bindung zu spalten im Stande sind, falls nicht einige der wichtigsten Umwandlungen, die Wirkung der Oxydation und des Kalis, zu einer speciellen Behandlung anregten.

Die Oxydation der Doppelbindung.

Einfacher Sauerstoff muss nach dem Früheren im Stande sein, die Doppelbindung des Kohlenstoffs zu spalten, und zwar leichter, als er die einfache Bindung zu brechen vermag, da nicht nur der erste Schritt, die Addition, ein leichterer ist, sondern auch (und dies fehlt beim Chlor, Brom u. s. w.) dadurch,

dass der so eingeführte Sauerstoff, die Umwandlung in seiner Umgebung erleichternd, die Stelle, wo weitere Oxydation stattfindet, zu bestimmen sucht, somit auch diejenige, wo die Spaltung erfolgt. Dennoch sind die Beispiele dieser einfachen Oxydation selten; sehr schön ist die in der Wärme bewirkte Spaltung des Aethylens durch Sauerstoff (B. B. XII, 2091):



$$C_2H_4 + O_2 = 2\,H_2CO$$

Von den höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffen vermögen jedoch mehrere Sauerstoff aufzunehmen, so z. B. das Triisobutylen (Städel's J. B. VII, 145).

Diese Oxydation lässt sich den früheren Angaben gemäss erleichtern, indem statt Sauerstoff eine Verbindung desselben oder ein Gemenge angewendet wird, das unter Wärmeentwicklung Sauerstoff abgiebt, z. B. das Chromschwefelsäuregemisch; nur sei bemerkt, dass dann eine Säureaddition (resp. Wasseraddition) zum Theil wenigstens stattfinden muss, welche die Doppelbindung C = C in HC — C(OH) verwandelt; unter diesen Umständen giebt Aethylen dann auch Aldehyd:



(1) $H_4C_2 + H_2O = C_2H_6O$



(2) $C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O.$

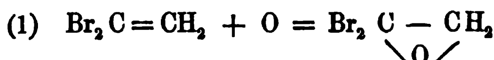
Diese Oxydation lässt sich ebenfalls erleichtern, indem das Product eine weitere Umwandlung eingehen kann, welche von Wärmeentwicklung begleitet ist; und da die erste Oxydationsstufe der Doppelbindung C = C eine Gruppe C — C \O/ ist, und diese Körper, wie Aethylenoxyd, eine besondere Fähigkeit besitzen, sich mit Säuren zu verbinden, so muss die Anwesenheit von Säuren, z. B. BrH, auf diese Oxydation besonders erleichternd wirken; die Umwandlung:



$$C_2H_4 + O + BrH = CH_2Br\,.\,CH_2OH$$

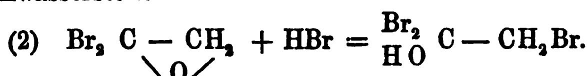
würde demnach wenig Befremdendes haben. Statt Bromwasserstoff kann jedoch ein Körper functioniren, der leicht Bromwasserstoff abgiebt.

Möglicherweise finden die von Demole bewirkten directen Oxydationen (z. B. von CBr_2CH_2 zu CH_2Br . COBr) hierin ihre Erklärung; wählt man z. B. das Bromid $Br_2C=CH_2$ als Ausgangspunkt, so würde die Reaction folgenderweise stattfinden:



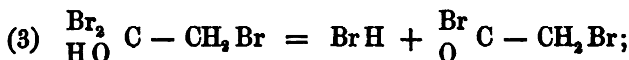
(1) $Br_2C=CH_2 + O = Br_2C - CH_2$ (mit $\diagdown O \diagup$)

Dieses Bibromäthylenoxyd verbindet sich jedoch leicht mit Bromwasserstoff:



(2) $Br_2C - CH_2$ ($\diagdown O \diagup$) $+ HBr = {}^{Br_2}_{HO} C - CH_2Br.$

Diese Verbindung spaltet, Hydroxyl und Brom an demselben Kohlenstoff enthaltend, wieder Bromwasserstoff ab:



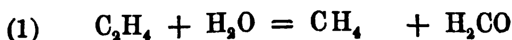
(3) ${}^{Br_2}_{HO} C - CH_2Br = BrH + {}^{Br}_{O} C - CH_2Br;$

eine unbedeutende Menge Bromwasserstoff (welche vielleicht dem $Br_2C=CH_2$ entzogen wird) würde diese Reaction also einleiten. Letztere wurde bei den folgenden Körpern ausgeführt: C_2Cl_4 gab mit Schwefeltrioxyd CCl_3 . COCl (Wurtz, Dict. Suppl. 39), mit Chlor und Wasser im Sonnenlicht CCl_3 . CO_2H (Wurtz, Dict. Acétique); CCl_2 . CCl(OC_2H_5) gab an feuchter Luft Oxalsäure (B. B. XII, 1838), CHBr . CBr_2 gab mit Sauerstoff CBr_2H . COBr (Städel's J. B. VI, 147), CCl_2 . CH_2 und CBr_2 . CH_2 gaben $CClH_2$. COCl und CBrH . COBr (l. c.), CBrCl . CH_2 gab CH_2Cl . COBr und CH_2Br . COCl (l. c.), während auch CHBr . CHBr der Oxydation fähig ist; C_2H_3Br scheint sich zu weigern (l. c.), wie C_2Br_4 und C_2Cl_4 im freien Sauerstoff; beiläufig sei erwähnt, dass $CH\equiv CBr$ an feuchter Luft sich in Bromessigsäure verwandelt (J. B. 1869, p. 516; 1870, p. 440).

Die Wirkung von Kali auf die Doppelbindung.

Die besonderen Bedingungen, welche zur Spaltung der einfachen Kohlenstoffbindung durch Kali erforderlich waren,

treten bei der doppelten Kohlenstoffbindung zu selten auf, um erwähnt zu werden ($N \equiv C$ ist selbstverständlich ausgeschlossen, $OC = C$ findet sich bis jetzt nicht vor, $(NO_2)C{=}C$ vielleicht vereinzelt); es liegt dann auch hier ein ganz anderer Grund für die kräftige Wirkung des Kalis vor, und zwar eine weitere Umwandlung der möglichen Spaltungsproducte, welche das Kali erzeugt; diese Umwandlung ist eine Oxydation, welche gleichzeitig anwesendem Wasser den Sauerstoff entzieht. Die Reaction lässt sich auch so auffassen, dass die Spaltung durch Wasser bewirkt, dass jedoch durch anwesendes Kali eins der Spaltungsproducte oxydirt wird, z. B. Aethylen:



$$(1) \quad C_2H_4 + H_2O = CH_4 + H_2CO$$



$$(2) \quad H_2CO + KOH = HKCO_2 + H_2.$$

Diese letztere Umwandlung ist bekanntlich ausführbar und von bedeutender Wärmebildung begleitet, wie Aethylaldehyd beweist:



$$H_4C_2O + KOH = H_3KC_2O_2 + H_2 \qquad + 24{,}3.$$

Hiermit ist zugleich gesagt, dass da, wo Kali die Doppelbindung spaltet, auch die Bedingungen für Wasseraddition verwirklicht sind (wie letztere thatsächlich stattfindet beim Erhitzen der Acrylsäure und der Fumarsäure mit Kali, wobei sich Milchsäure und Aepfelsäure bilden, Städel's J. B. III, 161; VI, 203); überdies erhellt, dass nicht jede Doppelbindung sich zur obigen Abspaltung eignet; die Oxydation muss möglich sein, und demnach ist die folgende Form $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\!\!>C = C<\!\!\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}$ ausgeschlossen, oder wenigstens hat zum Spalten derselben das Kali keinen Vorzug.

Die Kohlenstoffspaltung in complicirten Verbindungen.

Wie in den Methanderivaten, das heisst in denjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche niemals zwei Kohlenstoffatome

an einander gebunden enthalten, die Grundlage zu finden ist für die Kenntniss der gegenseitigen Umwandlung anorganischer Gruppen oder Elemente am Kohlenstoff, so bilden die Aethanderivate, das heisst die Kohlenstoffverbindungen, welche nur zwei Kohlenstoffatome an einander gebunden enthalten, die Grundlage für die Kenntniss der Kohlenstoffbindung.

Die Ausführbarkeit der Umwandlungen erster Art in complicirten organischen Verbindungen wird in den Methanderivaten entschieden; die Einflüsse, welche darauf ausgeübt werden durch am Kohlenstoff gebundene Elemente, sind in diesen Derivaten am schärfsten ausgedrückt, weil Kohlenstoff gerade hier möglichst viel Sauerstoff u. s. w. gebunden enthalten kann; handelt es sich darum, von zwei Umwandlungen, deren Möglichkeit auf obiger Grundlage vorausgesagt wird, diejenige zu ermitteln, welche in den Vordergrund treten wird bei complicirten Verbindungen, so ist der Vergleich zweier Methanderivate zur Entscheidung genügend.

So wird auch die Spaltbarkeit der Kohlenstoffbindung bei complicirten organischen Verbindungen in den Aethanderivaten entschieden; auch bei diesen treten die Einflüsse am kräftigsten auf; gilt es, von zwei Spaltungsweisen, deren Möglichkeit bei den Aethanderivaten dargethan wurde, diejenige ausfindig zu machen, welche in den Vordergrund treten wird, so kann dieses durch einen ähnlichen Vergleich wie oben erreicht werden.

Fragt es sich z. B., wo die complicirte Verbindung H_3C . CH_2OH oxydirt wird, entweder in der Gruppe H_3C oder in der Gruppe H_2COH, so ist es zur Beantwortung dieser Frage erforderlich, die Oxydationsfähigkeit der Methanderivate XCH_3 und XCH_2OH, z. B. HCH_3 und HCH_2OH, zu vergleichen; fragt es sich ferner z. B., wo die complicirte Verbindung $H_3C . CH_2.CO_2H$ durch Kali gespalten wird, so sind zur Entscheidung der Frage die Aethanderivate $H_3C.CH_2X$ und $CO_2H.CH_2X$, z. B. $H_3C.CH_3$ und $CO_2H . CH_3$, mit einander zu vergleichen. Diese Methode der Reactionsvoraussagung beruht wesentlich darauf, dass das relative Verhalten zweier Verbindungen XCH_3 und XCH_2OH

unabhängig von X ist (falls nur X dasselbe ist in beiden Verbindungen) und dass die Gruppen H_3C und CO_2H in dieser Hinsicht als gleich betrachtet werden können; annähernd ist dasselbe der Fall.

Um überflüssige Complication zu vermeiden, seien hier hauptsächlich die Spaltungserscheinungen verfolgt an Verbindungen, welche drei Kohlenstoffatome aneinander gebunden enthalten:

Spaltung durch Oxydation.

Bei Verbindungen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, greift, falls Kohlenstoff sich vorfindet, welcher theilweise an beide genannte Elemente gebunden ist (z. B. $H_2C.OH.CH_2.CH_3$ u. s. w.), der Hauptsache nach die Oxydation zuerst den an diesen Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff an, und erst nachdem diese Oxydation vollzogen ist, beginnt die Kohlenstoffspaltung. Der Nachdruck fällt also auf die Körper:

1. $H_3C.CH_2.CH_3$. 2. $H_3C.CO.CH_3$. 3. $H_3C.CH_2.CO_2H$.

4. $H_3C.CO.CO_2H$. 5. $HO_2C.CH_2.CO_2H$. 6. $HO_2C.CO.CO_2H$.

Beim Propan muss nach Früherem die Kohlenstoffspaltung sehr schwierig sein (S. 208), und hier findet zunächst Wasserstoffoxydation statt (S. 61). Die Leichtigkeit der Kohlenstoffspaltung steigt dann im Allgemeinen mit dem Sauerstoffgehalte der zu trennenden Kohlenstoffatome; jedoch steht in dieser Hinsicht 2 (Aceton) bestimmt gegen 3 (Propionsäure) zurück; es sei bemerkt, dass im Einklang damit die thermischen Angaben für Kohlenstoffspaltung durch Oxydation (S. 208) ein ähnliches Verhältniss nachweisen für Aldehyd und Essigsäure; bei ersterem ist namentlich die Wärmeentwicklung grösser. Bei der Propionsäure findet demnach wohl Kohlenstoffspaltung unter Essigsäurebildung, zugleich jedoch Oxydation des Wasserstoffs unter Malonsäurebildung statt (wie bei Buttersäure und Isobuttersäure, B. B. XI, 1787), während beim Aceton wohl hauptsächlich zunächst Kohlenstoffspaltung stattfindet; dasselbe

geschieht bei den anderen Verbindungen. So weit die Leichtigkeit der Spaltung, wo dieselbe das Eintreten des Sauerstoffs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff erfordert; bezüglich der Stelle, wo das Kohlenstoffabspalten stattfindet, ist die Pyrotraubensäure wichtig: wie zu erwarten ist, findet dabei Essig- und Ameisensäurebildung statt (B. B. VIII, 713).

Von den ungesättigten Verbindungen kann wie oben behauptet werden, dass auch da zunächst hauptsächlich die wasserstoff- und sauerstofftragenden Kohlenstoffatome oxydirt werden (so giebt Allylalkohol Acrolein und letztere Verbindung Acrylsäure). Der Nachdruck fällt also auf die Körper:



1. $H_2C . CH . CH_3$, 2. $H_2C . CH . CO_2H$.

Die Producte weisen darauf hin, dass zunächst in beiden Fällen die Doppelbindung gebrochen wird, unter Entstehen von resp. Essigsäure und Oxalsäure neben Ameisensäure; nebenbei findet jedoch Wasseraddition statt, wodurch sich im ersten Falle Aceton und Propionsäure (resp. Malonsäure) bilden, im letzteren Essigsäure (Wurtz, Dict. Propylène, Acrylique).

Spaltung durch Metalle.

Ein einziger Fall nur gehört hierher, welcher sich den früheren anschliesst: Das Cyanäthyl $H_3C . CH_2 . CN$ wird durch Natrium unter Bildung von NaCN angegriffen (B. B. II, 317).

Spaltung durch Wasser.

Die durch diese Verbindung bewirkte Spaltung in den einfachen Fällen, bei Trichlor- und Tribromessigsäure (S. 212), findet sich hier wieder in den Derivaten, welche die Gruppe $Cl_3C . CO . CX$ und $Br_3C.CO.CX$ enthalten, besonders falls X reich an Halogenen oder Sauerstoff ist; so zerfallen $CBr_3 . CO . CHBr_2$ (Städel's J. B. II, 201) und $CBr_3 . CO . CO_2H$ (l. c. 219) beim Sieden mit Wasser unter Bromoformbildung. Die früher erwähnte Spaltung der Oxalsäure (S. 213) durch Wasser findet sich hier wahrscheinlich wieder in einigen Körpern, welchen die Formel $CO_2H . CO . CX$ zukommt; so spaltet Pyrotraubensäure, ihr Substitutionsproduct $CBr_3 . CO . CO_2H$ (l. c.) und die Mesoxalsäure beim Erhitzen mit Wasser Kohlendioxyd ab.

Ein dritter Fall von Spaltbarkeit schliesslich, welcher bei den einfachen Verbindungen keine Erwähnung fand, weil der betreffende Körper in der Reihe unbekannt ist, findet sich bei einigen Körpern, welchen die Formel NC.CO.CX zukommt; so spaltet sich $CCl_3.CO.CN$ sehr leicht unter Cyanwasserstoffentwicklung (Städel's J. B. VII, 167), $CH_3.CO.CN$ thut dasselbe langsamer.

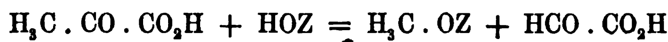
Schliesslich ist es möglich, die drei hier erwähnten Fälle der Spaltbarkeit mit einander zu vergleichen: die Körper $CCl_3.CO.CN$ und $CBr_3.CO.CO_2H$ bieten zugleich je zu zwei Spaltungen im vorigen Sinne Gelegenheit; beim ersteren bildet sich hauptsächlich NCH (statt Cl_3CH), beim zweiten hauptsächlich Br_3CH (statt CO_2).

Spaltung durch Säuren.

Wie früher erwähnt, wird die Weise, in welcher eine Säure sich beim Kohlenstoffabspalten anlegt, durch mögliche Ester- und Anhydridbildung derartig beeinflusst, dass schliesslich der Sauerstoff in die Verbindung anders eintritt, als zu erwarten ist, wenn die Einwirkung der Säure derjenigen des Wassers an die Seite gestellt wird (so giebt auch die Milchsäure $H_3C.CHOH.CO_2H$ Aldehyd und Ameisensäure, B. B. X, 634); dasselbe ist auch der Fall hinsichtlich der Leichtigkeit, womit verschiedene Kohlenstoffbindungen gesprengt werden; so z. B. ist das Sprengen der Pyrotraubensäure nicht in folgender Weise:

$$H_3C.CO.CO_2H + HOZ = H_3C.C.O.OZ + H_2CO_2,$$

sondern nach:



$$H_3C.CO.CO_2H + HOZ = H_3C.OZ + HCO.CO_2H$$

zu erwarten, weil im ersten Falle Anhydridbildung, im zweiten Esterbildung erfolgt. Dasselbe drückt sich noch in anderer Richtung, namentlich in dem scheinbar abnormen Verlaufe einiger Oxydationsvorgänge aus, falls dabei Säuren verwendet werden: So oxydirt sich nach einer älteren Angabe als der früher erwähnten (S. 234) die Pyrotraubensäure unter Bildung von Oxalsäure statt von Essigsäure; im ersten Falle wurde jedoch Salpetersäure, im zweiten Chromtrioxyd verwendet. Dieselbe Tragweite hat die Selbstzersetzung der Nitromilch-

säure $CH_3 . CH(ONO_2) . CO_2H$, bei welcher nicht Essigsäure, sondern Oxalsäure gebildet wird, offenbar durch Entstehen von Salpetersäure und Säurespaltung (B. B. XII, 1837).

Spaltung durch Alkalien.

Dem Früheren (S. 214) ganz sich anschliessend, findet man auch hier die eigenthümliche durch die Cyangruppe veranlasste Spaltbarkeit in $NC.CH(OH).CH_3$ und $NC.CH(OH).CBr_3$ (Städel's J. B. III, 162), wahrscheinlich auch in $NC.CH_2.CO_2H$ wieder. Ebenso findet sich hier die durch doppelt gebundenen Sauerstoff veranlasste Zersetzbarkeit (S. 214), so beim Aceton $H_3C.CO.CH_3$, welches durch Kali in der Hitze zu H_4C und $H_3C.CO_2K$ gespalten wird, bedeutend stärker bei den Derivaten $Br_3C.CO.CX$ und $Cl_3C.CO.CX$, welche in der Kälte schon Bromoform und Chloroform abgeben; so in den Säuren, Propionsäure, leichter Malonsäure, Pyrotraubensäure, welche CO_3K_2 abgeben, während Mesoxalsäure dasselbe unbedingt leichter thut. Wie aus Früherem zu erwarten (S. 218), geben letztere Säuren Kohlensäure, keine Ameisensäure ab, und spaltet $CBr_3.CO.CO_2H$ zunächst zwischen CBr_3 und CO (Städel's J. B. II, 219). Schliesslich findet sich auch hier die Vereinigung der obigen Anleitungen zur Spaltung (S. 216) in sämmtlichen Körpern NC.CO.CX, welche, soweit bekannt, von Kali gespalten werden.

Bei der Behandlung der spontanen Kohlenstoffabspaltung sind schon die weniger einfachen Fälle in Betracht gezogen. (S. 219.)

Die Spaltungsweise der complicirteren Verbindungen lässt sich auf obigen Grundlagen in derselben Weise voraussagen; Oxydation der Ketone bei der Gruppe CO, diejenige der Oxysäuren zwischen COH und CO_2H u. s. w.

3. Gleichzeitiges Entstehen und Zerfallen der Kohlenstoffbindung und die Kohlenstoff-Polymerisation.

Schon früher wurde auf eine Einwirkung hingewiesen (Umwandlung von Oxalsäure und Glycol in Kohlensäure und

Aethylen, S. 211), welche von gleichzeitigem Entstehen und Zerfallen einer Kohlenstoffbindung begleitet ist; das Entstehen war hier Uebergang von einfacher zu doppelter Bindung, gänzliche Neubildung findet in folgenden Reactionen statt:

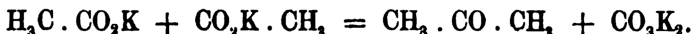
a. Die Aethanbildung aus Essigsäure durch Oxydation:



$$H_3C\,.\,CO_2H + O = H_3C\,.\,CH_3 + CO_2 + H_2O.$$

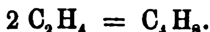
Da diese Oxydation durch Bariumhyperoxyd bewirkt wird, so ist die vorhergehende Bildung eines bekannten und leicht zersetzlichen Hyperoxyds möglich $(H_3C\,.\,CO_2)_2$; die Elektrolyse bewirkt Aehnliches unter Wasserstoffentziehung.

b. Die Ketonbildung aus organischen Salzen:



$$H_3C\,.\,CO_2K + CO_2K\,.\,CH_3 = CH_3\,.\,CO\,.\,CH_3 + CO_3K_2.$$

c. Die Kohlenstoff-Polymerisation, d. h. diejenige Polymerisation, bei welcher Neubildung der Kohlenstoffbindung stattfindet aus früher vorhandener, z. B.:



$$2\,C_2H_4 = C_4H_8.$$

a. Die Möglichkeit der ersten Reaction ist zu erkennen, wenn dieselbe gespalten wird in zwei andere, worin die eine Umwandlung der Essigsäure in Methan und Kohlendioxyd, die andere Oxydation des erstgenannten Körpers zu Aethan bewirkt.

b. Die Möglichkeit der zweiten Reaction findet ihren Grund in der schon erwähnten Neigung zur gleichzeitigen Reduction und Oxydation am Kohlenstoff (S. 79 und 80) und stellt sich neben die dort erwähnte Aldehydbildung aus Essigsäure und Ameisensäure (resp. deren Salze):



$$H_3C\,.\,CO_2K + CO_2K\,.\,H = H_3C\,.\,CO\,.\,H + CO_3K_2,$$

nur befindet sich oben statt Wasserstoff das ihm ähnliche Methyl.

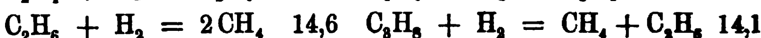
c. Die Möglichkeit der dritten Reaction findet ihren Grund in den S. 228 erwähnten ungleichen Wärmeentwicklungen bei ähnlichen Umwandlungen, falls es Addition an Kohlenstoff oder gänzliches Abspalten aus dessen Bindung gilt:



$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ 43,5



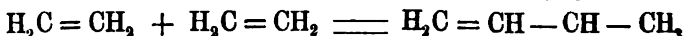
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ 29,2 $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ 29,5



$C_2H_6 + H_2 = 2\,CH_4$ 14,6 $C_3H_8 + H_2 = CH_4 + C_2H_6$ 14,1

(B. B. XIII, 1333).

Nun wird wesentlich bei der Bildung von C_4H_8 aus $2\,C_2H_4$:

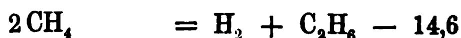


$$H_2C = CH_2 + H_2C = CH_2 \;=\!=\; H_2C = CH - CH - CH_3$$

eine Doppelbindung in einfache verwandelt; nebenbei entsteht jedoch eine Kohlenstoffbindung neu, so dass zwei den folgenden ähnliche Reactionen stattfinden:



$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad + 29{,}2$$



$$2\,CH_4 = H_2 + C_2H_6 \quad - 14{,}6$$

Summe + 14,6.

Das positive Zeichen dieser Summe, welches aus dem hier entwickelten Grunde in allen Fällen von Kohlenwasserstoffpolymerisation wieder angetroffen wird, gewährt einen Einblick in die Möglichkeit derartiger Reactionen. Thatsächlich ist in einem den obigen vergleichbaren Falle, nämlich bei der Umwandlung von Amylen in Diamylen, eine Wärmeentwicklung von + 11,8 beobachtet.

Der Mechanismus dieser Reactionen ist nur in einzelnen Fällen theilweise bekannt.

Das Isobutylen $\left(H_2C = C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)$ giebt bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zwei Polymere, deren Dampfdichte auf die Formel C_8H_{16} und $C_{12}H_{24}$ hinweist (Städel's J. B. V, p. 162; I, p. 101); beide wurden auch erhalten durch Einwirkung der Jodverbindung $(H_3C)_3\,CJ$ auf Isobutylen bei Anwesenheit von Kalk (J. B. VI, p. 155) und scheinen demnach Isobutylen zu sein, worin resp. ein oder zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe $(H_3C)_3\,C$ ersetzt sind; von den beiden hieraus abzuleitenden Möglichkeiten für Isodibutylen ist das mit der Formel $H_2C = C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\,.\,C\,(CH_3)_3 \end{matrix}$ mit den Oxydationsproducten (Octylsäure $C_8H_{16}O_2$, Methylpentylketon $C_7H_{14}O$, Trimethyl-

essigsäure, Essigsäure und Kohlensäure) am besten im Einklang; von den vier hieraus abzuleitenden Möglichkeiten für Isobutylen ist das mit der Formel $((H_3C)_3C)_2C = C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ mit den Oxydationsproducten (Trimethylessigsäure, Aceton, Essigsäure und Kohlensäure) am besten im Einklang, wiewohl die gleichzeitige Bildung einer Säure $C_{11}H_{22}O_2$ das Stattfinden einer Umlagerung voraussetzt, die jedoch nicht ohne Analogie ist (S. 261).

Analoger Umwandlung scheinen die Kohlenwasserstoffe fähig, in welchen eins oder beide doppelt gebundene Kohlenstoffatome ganz an Kohlenstoff gebunden sind, so das Amylen $(H_3C)_2C = CH(CH_3)$, die Hexylene $(H_3C)_2C = C(CH_3)_2$, $(H_3C)_2C = CH(C_2H_5)$ und $(H_3C)(H_5C_2)C = CH(CH_3)$ (J. B. VII, p. 143), welche bimolekulare Producte gaben.

Das aus Styrol erhaltene Distyrol (Dampfdichte B. B. XI, 1260) ist nur in soweit untersucht, dass die Bildung von Benzoësäure bei der Oxydation nachgewiesen wurde (B. B. XII, 1739).

Auf die Polymerisationsproducte der substituirten Aethylene ist nur so viel Licht geworfen, dass aus $H_2C = CBr_2$ bei Anwesenheit von $BrOH$ ein Körper $C_4H_2Br_6O$ erhalten wurde, dessen Reduction Methyläthylketon gab; man wäre hiernach geneigt, anzunehmen, dass die Polymerisation mit Bildung eines Products $H_2C = CBr.CH_2.CBr_3$ eingeleitet wurde (J. B. VI, 144).

Die Isatropasäure, Polymerisationsproduct der Atropasäure $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} {/\!\!/} CH_2 \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$, bildet bei der Oxydation Orthobenzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ (und wohl secundär Antrachinon), ist demnach wohl als bimolekulares Product, vielleicht als $\begin{smallmatrix} H_2C \diagdown\!\!\diagdown \\ HO_2C \diagup \end{smallmatrix} C.C_6H_4.C(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)$ aufzufassen (B. B. XII, 1739).

Bei dreifacher Bindung findet mit Vorliebe trimolekulare Condensation zum Benzolring statt, so beim Acetylen, Methylacetylen und bei den Substitutionsproducten C_2Cl_2 und C_2Br_2.

Als letzter Fall sei erwähnt der Kohlenstoff selbst, der, wie er auch aus Verbindungen austritt, immer sofort eine Polymerisation erleidet, und zwar derart, dass er dann bei Oxydation die Mellithsäure liefert $C_6(CO_2H)_6$ (A. C. CLXXX, 192; Thl. I, p. 23).

Schlusskapitel.

Nachdem die verschiedensten Vorgänge der organischen Chemie auf möglichst einfache Umwandlungen am Kohlenstoff zurückgeführt und aus möglichst einheitlichem Gesichtspunkte erörtert sind, bleibt noch eine doppelte Aufgabe übrig: einerseits auf das genannte Element selbst zurückzukommen, und in demselben die Ursache der grossen Ausbildung seiner Chemie zu ergründen, anderseits aber weiter zu schreiten, um in die complicirteste Erscheinung bei seinen Derivaten, die Umlagerung, einen klaren Einblick zu gewinnen.

A. Ursache der Ausdehnung der Kohlenstoff-Chemie.

Die zuerst genannte Aufgabe ist eine weitere Entwicklung des im Eingange Angeführten (Theil I, S. 24) bezüglich der Ursachen, welche die Ausdehnung der Kohlenstoff-Chemie bedingen; dasselbe sei als Ausgangspunkt hier wiederholt:

1. Vermehrung der Derivatenzahl durch die hohe Valenz (S. 24).
2. Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Selbstbindung und Zusammenwirken hiervon mit der hohen Valenz (S. 24).
3. Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Bindung der verschiedensten Elemente (S. 25).

Es kann jetzt in dieser Beziehung erörtert werden, dass die Fähigkeit zur Selbstbindung sich durch die Polymerisationserscheinungen an ungesättigten Kohlenstoffverbindungen (S. 237) und am Kohlenstoff selbst (Theil I, p. 23) als mehr als Fähigkeit, nämlich als Neigung äussert. Besonders aber die in dritter Linie erwähnte Fähigkeit zur Bindung der verschiedensten Elemente lässt sich nach Studium des Verhaltens weiter entwickeln.

Es sei dazu die erste Reihe der Elemente im periodischen Systeme aufgestellt, worunter der Kohlenstoff seine Stelle findet:

Li (7) Be (9) B (11) C (12) N (14) O (16) F (19).

Vergleicht man jetzt von links nach rechts gehend die Unterschiede in der Affinität zu einem bestimmten Elementenpaare, so zeigt sich fast regelmässig eine allmälige Abänderung, entweder Abnahme oder Zunahme, und ebenso regelmässig fast kehrt das Zeichen des Unterschiedes beim Kohlenstoff um.

Wählt man sich z. B. als Elementenpaar Wasserstoff und Chlor, so findet sich beim Fluor eine sehr grosse Vorliebe für Wasserstoff, auch beim Sauerstoff ist dieselbe sehr gross; bedeutend, wiewohl kleiner, ist dieselbe beim Stickstoff, wie sich aus den thermischen Daten ergiebt:

$$1/3\,(H_3N) - 1/3\,(Cl_3N) = \frac{13 - (-38)}{3} = 17$$

$$1/2\,(H_2O) - 1/2\,(Cl_2O) = \frac{69 - (-15)}{2} = 42,$$

beim Kohlenstoff kehrt nach Früherem das Verhältniss um (S. 3); bei diesem tritt eine Vorliebe für Chlor auf, welche, wiewohl sie in Zahlen nicht ausgedrückt werden kann, beim Bor, Beryllium und Lithium unbedingt steigt und ihr Maximum erreicht.

Wählt man sich z. B. als Elementenpaar Wasserstoff und Jod, so findet sich, beim Lithium anfangend, eine Vorliebe für Jod vor, welche auch wohl noch beim Bor besteht; dann kehrt jedoch das Verhalten um, und beim Kohlenstoff steht nach

S. 43 das Jod schon gegen den Wasserstoff zurück, dasselbe findet sich beim Stickstoff, Sauerstoff und Fluor wohl in steigendem Grade.

Wählt man Chlor und Jod, so muss es auffallen, dass rechts vom Kohlenstoff (z. B. beim Sauerstoff) eine Vorliebe für Jod besteht, links (schon beim Kohlenstoff selbst S. 46) für Chlor. Bei der Wahl von Sauerstoff und Wasserstoff ist das Verhältniss wieder ganz klar; beim Fluor, Sauerstoff und Stickstoff besteht Vorliebe für Wasserstoff, welche nach den thermischen Daten beim Sauerstoff grösser ist, als beim Stickstoff:

$$\frac{1}{2}(H_2O) - \frac{1}{2}(OO) = \frac{69}{2} = 35$$

$$\frac{1}{3}(H_3N) - \frac{1}{6}(O_3N_2) = \frac{12}{3} - \frac{-24}{6} = 8$$

beim Kohlenstoff kehrt es wieder um, und die Vorliebe für Sauerstoff (S. 55) steigt wohl beim Bor, Beryllium und Lithium. Aehnliches findet sich wieder bei anderen Elementenpaaren, Schwefel und Wasserstoff, Schwefel und Chlor u. s. w.

Diese eigenthümliche Stelle im Systeme, am Wendepunkte der Affinitätsunterschiede, macht diese Unterschiede selbst beim Kohlenstoff klein, was nur ein anderer Ausdruck ist für die Fähigkeit des Kohlenstoffs, sich mit den verschiedensten Elementen zu verbinden.

Wichtiger noch für die genaue Kenntniss des Kohlenstoffs wird das eben erörterte Verhältniss in Verbindung mit einem vierten Ergebnisse, zu welchem das Studium der Verbindungen dieses Elements jetzt geführt hat (Theil I, S. 280);

4. Die Affinität des Kohlenstoffs wird durch andere daran gebundene Elemente beeinflusst.

Diesem Einflusse ist nicht das genannte Element allein unterworfen, sondern er scheint sich überall geltend zu machen; nur beim Kohlenstoff jedoch spielt er eine so bedeutende Rolle, einerseits weil der Kohlenstoff bei seiner hohen Werthigkeit so verhältnissmässig viel eines beeinflussenden Elements zu binden vermag, anderseits in Folge des Zusammentreffens

hiervon mit dem eben Angeführten: je indifferenter der Affinitätscharakter eines Elementes ist, desto schärfer müssen die ändernden Einflüsse sich ausdrücken, weil das Zeichen der Wärmetönung dann leicht umgekehrt wird, z. B.:

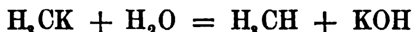


$$C_2H_3O . Cl - C_2H_3O . H = + 17{,}5 \quad (S. 3)$$

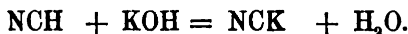


$$NC . Cl - NC . H = - 7{,}4 \quad (S. 4)$$

und damit kehrt auch eine Reaction um, z. B.



$$H_3CK + H_2O = H_3CH + KOH$$



$$NCH + KOH = NCK + H_2O.$$

Daher kommt es denn auch, dass der Kohlenstoff je nach Demjenigen, woran er gebunden ist, verschiedene Elemente mehr oder weniger nachzuahmen vermag; die Kohlenstoffaffinität in der Gruppe H_3C — ist z. B. dem Wasserstoff, diejenige in NC — dem Schwefel, diejenige in $(O_2N)_3C$ — den Halogenen am besten vergleichbar. Es ist dies ein weiterer nicht unwesentlicher Grund für die Verschiedenartigkeit der Kohlenstoffverbindungen.

Hiermit ist jedoch nur ein Theil dieser Einflüsse berührt und zwar in so weit dieselben ändernd wirken auf die Richtung, in welcher die Reaction erfolgt. Bedeutender sind diese Einflüsse da, wo sie die Reactionsgeschwindigkeiten ändern, vom völligen Stillstehen bis zum langsamen Fortschreiten, sogar zum momentanen Vollzuge; auch dieses Verhalten prägt den Kohlenstoffverbindungen ihre Verschiedenartigkeit auf, wenn z. B. daran gedacht wird, dass die Explosion in Gruben und das Leuchten der Käfer wahrscheinlich gleichartige Umwandlungen von Wasserstoff in Sauerstoff am Kohlenstoff sind:



$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$$



$$OCH_2 + O_2 = CO_2 + H_2O,$$

die eine jedoch gehemmt bis zur äussersten Grenze, die andere durch Sauerstoffanwesenheit beschleunigt und langsam stattfindend.

Dass dieser Einfluss beim Kohlenstoff sich in so hervorragendem Maasse geltend macht, ist theilweise ebenfalls seiner Vierwerthigkeit zuzuschreiben, welche mannigfaltige Gelegenheit zur Beeinflussung giebt, verbunden mit dem fünften Ergebnisse, wozu jetzt das Studium dieses Elementes geführt hat.

5. Die Trägheit der Kohlenstoffbindung.

Das langsame Fortschreiten von Reactionen, welche am Kohlenstoff vor sich gehen, worauf wiederholt hingewiesen wurde, und welches seinen höchsten Ausdruck erhält in der Bindung des genannten Elementes an sich selbst (S. 224), steht wohl im Allgemeinen im Zusammenhange mit der oben erwähnten Kleinheit der Umwandlungswärme, wenn es Kohlenstoffbindung gilt, ist damit jedoch nicht so verknüpft, dass es unnöthig wird, darin eine besondere Eigenschaft des Kohlenstoffs zu sehen (S. 224).

Diese Trägheit prägt der ganzen organischen Chemie einerseits einen eigenthümlichen Charakter auf (welcher selbstverständlich bei den Lebenserscheinungen wieder gefunden wird), und giebt derselben anderseits eine Verschiedenartigkeit im höchsten Grade insofern, als die Trägheit durch Anwesenheit einiger Elemente besonders geändert werden kann.

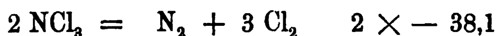
Wichtiger noch ist, dass durch diese Hartnäckigkeit die Existenzfähigkeit von Körperklassen bedingt wird, welche obige Verschiedenartigkeit bedeutend steigert: Der Kohlenstoff, fähig mit den verschiedensten Elementen sich zu verbinden, zählt unter seinen Derivaten nicht nur Körper, welche sich anorganischen Verbindungen der betreffenden Elemente anschliessen (Amine an Ammoniak, Alkohole an Wasser u. s. w.), sondern auch eben in Folge dieser Trägheit solche Körper, deren Repräsentanten bei den anorganischen Verbindungen fehlen; so wurde schon hingewiesen auf den Zusammenhang zwischen Trägheit der Kohlenstoffbindung und Existenzfähigkeit der Metallalkyle, der Sulfonsäuren, der Ammonium-, Phosphonium- und Sulfinderivate, der Azoverbindungen, Hydrazine u. s. w. (S. 169), während die entsprechenden Wasserstoff-

derivate fehlen, eben weil die Abwesenheit der Trägheit hier ein nothwendiges Zusammenfallen bedingt.

Einerseits treten vermöge dessen in der organischen Chemie ganz neue Körperklassen auf, in welchen die chemischen Eigenschaften der verschiedensten Elemente einen neuen Ausdruck finden. Anderseits, und dies beiläufig, beruht darauf die specielle Anwendbarkeit einiger von diesen Körperklassen; so zeigen die Ammoniumbasen, deren Existenz auf die Trägheit des Kohlenstoffs sich gründet, besondere physiologische Wirkungen (L. Herrmann, Toxicologie); so theilt die Gruppe — N = N — der Azokörper, deren Existenz ebenfalls obige Trägheit zu Grunde liegt, unter Umständen den Verbindungen färbende Kraft mit (B. B. IX, 522; XII, 931).

Schliesslich, eben durch dieselbe Trägheit, lässt sich in den Kohlenstoffverbindungen ein ungeheueres Arbeitsvermögen anhäufen, ohne dass ein Zusammenfallen der Verbindung nothwendig wird; daher ist hier die eigentliche Stelle der explosiven Verbindungen. Näher sei dasselbe bei den Salpetersäureestern (z. B. H_3CONO_2) erörtert: der Sauerstoff und Wasserstoff befinden sich darin offenbar in gewissermaassen gezwungener Stelle, weil ersterer an Stickstoff gebunden ist, wozu der letztere grössere Affinität hat, der letztere aber an Kohlenstoff, wozu eben der erstere grössere Neigung besitzt; dennoch wird die Ausgleichung verhindert, und zwar deshalb, weil dabei die Bindung am Kohlenstoff sich ändern müsste, welche nach Obigem nur schwierig vor sich geht. Gleiches gilt für Nitroderivate, besonders für deren Metallsubstitutionsproducte, wie nach obiger Darlegung leicht ersichtlich ist u. s. w. Eine gewisse Temperaturzunahme, welche sämmtliche organische Reactionen beschleunigt, führt in den obigen Fällen selbstverständlich eine durch ihre eigene Wärmebildung noch weiter beschleunigte Reaction unter Gasentwicklung d. h. Explosion herbei. In Zahlen zeigt sich diese Fähigkeit zur Arbeitsanhäufung im Moleküle dadurch, dass die Explosivität im anorganischen Producte in gewissem Sinne viel früher anfängt; so sind die beiden folgenden Zersetzungen, die erste anorganisch,

die zweite organisch, von den beigefügten Wärmebildungen begleitet:



$$2\,NCl_3 = N_2 + 3\,Cl_2 \qquad 2 \times -38,1$$



$$C_2N_2 = 2\,C_2 + N_2 \qquad -82$$

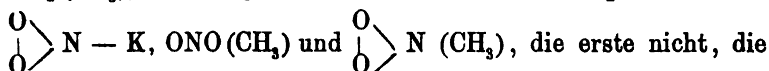
das ist bei gleichen Gewichtsmengen von resp. $\frac{2\times -38,1}{2\times \quad 120,5}$ $= -0,31$ und $\frac{-82}{52} = -1,58$, also im letzten Falle von fünffacher Wärmeentwicklung; oder im Cyan ist, um obigen Ausdruck beizubehalten, eine fünffach grössere Arbeitsmenge angehäuft, als im Chlorstickstoff; dennoch erträgt die Kohlenstoffverbindung diese Anhäufung ganz leicht, ist sehr stabil, während die anorganische Verbindung schon zu den gefährlichsten Körpern gehört.

Die in Rede stehende Trägheit hat jedoch ihre Grenze auch in Kohlenstoffverbindungen, denn auch bei diesen findet oftmals eine Verschiebung oder Explosion statt, welche, falls sie im Moleküle selbst vor sich geht und die Zahl und Art der darin vorhandenen Atome ungeändert lässt, den Namen Atomumlagerung erhält, deren Betrachtung die schon erwähnte zweite Aufgabe dieses Schlusscapitels bildet.

B. Die Atomumlagerung im Molekül.

Zunächst sei nachgewiesen, wie *diese zweite Aufgabe eine der Kohlenstoff-Chemie eigenthümliche ist*, und zwar speciell mit der Trägheit des Kohlenstoffs in Verbindung steht. Die Atomumlagerung (z. B. von Rhodanallyl $N \equiv C - S - C_3H_5$ zu Allylsenföl $S = C = N - C_3H_5$) beruht auf der gleichzeitigen Existenzfähigkeit von zwei Isomeren; dieselbe lässt sich bei Bekanntsein der Valenz der gebundenen Elemente leicht voraussehen und kann schon in verhältnissmässig einfachen Verbindungen auftreten; dennoch fehlen diese Isomeren fast regelmässig bei anorganischen Körpern,

und sind fast eben so regelmässig vertreten bei den organischen. Die Ursache davon ist nicht weit zu suchen; eine dieser Isomeren muss wohl die grösste Stabilität haben, muss mit anderen Worten mit grösster Wärmeentwicklung aus den Elementen entstehen; in den anorganischen Verbindungen fehlt aber die eigenthümliche Hemmung, welche dem Uebergange der anderen Isomere in jene stabilere entgegensteht, so dass die verschiedensten Reactionen immer zu denselben Körpern führen. Anders in den Kohlenstoffverbindungen, wo die Trägheit der Kohlenstoffbindung ihre hemmende Wirkung ausübt und dadurch die gleichzeitige Existenz von zwei Isomeren ermöglicht; man vergleiche z. B. NO_2K und $NO_2(CH_3)$, zwei Möglichkeiten in beiden Fällen resp. ONOK und



zweite wohl verwirklicht. Noch schöner zeigt sich dasselbe Verhalten in der organischen Chemie selbst, wo oft zur Verwirklichung einer Isomerie das mit ins Spielbringen einer neuen Kohlenstoffbindung nothwendig ist: so scheint nur ein OCNH, SCNH, NCH zu bestehen, während von den entsprechenden $OCN(CH_3)$, $SCN(CH_3)$, $NC(CH_3)$ je zwei dargestellt sind. Den beiden $O=C=N(CH_3)$ und $N\equiv C-O(CH_3)$ würden $O=C=NH$ und $N\equiv C-O-H$ entsprechen; im letzten Falle ist die Existenz nicht verwirklicht, im ersten wohl, weil im letzten wohl immer Umwandlung des einen isomeren Körpers in den anderen stattfindet, im ersten nicht; für beide Fälle muss zwar Kohlenstoffbindung geändert werden, im ersten Falle jedoch mehr als im zweiten, da auch CH_3 mit seinem Kohlenstoff gebunden ist. Derartige Beispiele sind häufig und wurden an den bezüglichen früheren Stellen erwähnt (Theil I, S. 108, 111).

Nachdem hiermit die Umlagerung als eine der Kohlenstoff-Chemie eigenthümliche (wenigstens als eine in den Vordergrund der letzteren tretende) Erscheinung im Allgemeinen gekennzeichnet ist, handelt es sich jetzt um die speciellen Fälle. Wegen der inneren Verknüpfung damit sei jedoch ein kurzer Einblick in die Constitutionsbestimmung vorangeschickt.

Nach Bestimmung der Molekularformel, d. i. der Art und Zahl der Atome im Moleküle (durch qualitative und quantitative Analyse, Dampfdichte oder Reactionsgleichungen), sind es wesentlich sechs Principien, auf welche die Bestimmung der Structurformel sich gründet:

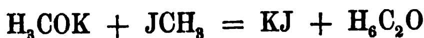
1. Die Valenz der gebundenen Elemente.
2. Bildung aus und Umwandlung in Verbindungen, deren Structurformel bekannt ist.
3. Die Analogie in den Reactionen.
4. Die Zahl der isomeren Derivate.
5. Entfernungsbestimmung im Molekül.
6. Vergleich der physikalischen Eigenschaften.

Einiges sei diesbezüglich näher angeführt:

1. Die Valenz der gebundenen Elemente dient in der einfachsten Weise zur Bestimmung einer oder einiger Structurformeln, denen im Voraus eine grössere Wahrscheinlichkeit zukommt; letztere ist hierbei abhängig von derjenigen, dass ein bestimmtes Element sich mit einer bestimmten Zahl von Bindungsfähigkeiten (Valenzen) geltend macht. Von den Elementen, welche hauptsächlich zur Geltung kommen, bieten Wasserstoff und Sauerstoff eine an Sicherheit grenzende Wahrscheinlichkeit, während der Kohlenstoff sich höchst selten anders verhält (beim Kohlenoxyd und bei den Carbylaminen); beim Stickstoff nur bietet sich diese Bestimmtheit nicht, allein die Natur seiner Verbindung lässt sehr oft erkennen, ob genanntes Element darin drei oder fünf Valenzen verwendet.

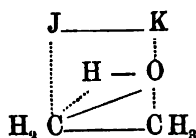
2. Bildung aus und Umwandlung in Verbindungen, deren Structurformel bekannt ist, findet in zweiter Linie eine ausgedehnte Anwendung; wichtig ist es auch hier, die Wahrscheinlichkeit kennen zu lernen, welche die hier gezogenen Schlüsse beanspruchen. Zunächst sei darauf hingewiesen, dass Bildung und Umwandlung nur dann eine Structurbeziehung aufweisen, wenn nicht nur die Art der Körper, welche sich umwandeln oder entstehen, sondern auch die Weise, in welcher die Umsetzung vor sich geht, bekannt

ist; so z. B. berechtigt die Bildung von Methyloxyd aus Kaliummethylat und Jodmethyl:

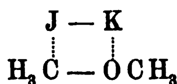


$$H_3COK + JCH_3 = KJ + H_6C_2O$$

auch wenn von Kaliummethylat und Jodmethyl die Structur bekannt ist, nicht ohne Weiteres zur Entscheidung zwischen den durch die Valenz wahrscheinlich gemachten Formeln H_3C_2OH und $(H_3C)_2O$; denn man kann sich obige Reaction vor sich gehend denken nach dem Schema:



oder nach folgendem:



(worin die Striche neu entstandene Bindungen, und die Punktlinien aufgehobene Bindungen vorstellen); in dem einen Falle ist die Structur $H_3C . CH_2 . OH$, im anderen $H_3C . O . CH_3$. So kann man sich den Vollzug der Reaction immer derart denken, dass eine Verbindung von beliebiger Structurformel erhalten wird. Nach der stillschweigend gemachten Voraussetzung über die Art der Umwandlung findet die letztere in der Regel so statt, dass dabei möglichst wenige Bindungen gebrochen (und also neu gebildet) werden; im zweiten der obigen beiden Schemata werden deren nur zwei (von Kohlenstoff an Jod, und von Sauerstoff an Kalium), im ersten vier (nämlich ausser den bemerkten noch die Bindung von Kohlenstoff an Wasserstoff und von Kohlenstoff an Sauerstoff) gespalten. Diese Voraussetzung gründet sich auf ein Zutrauen in die Stabilität der Verbindung, auch wenn letztere theilweise geändert wird, und dasselbe findet im Allgemeinen seine Rechtfertigung auf organischem Gebiete in der oben entwickelten Trägheit der Umwandlungen am Kohlenstoff (S. 244).

3. Die Analogie in den Reactionen sei in ihrer Anwendung zur Bestimmung der Structurformel ebenfalls durch ein Beispiel erläutert, namentlich die Bildung von Kaliummethylat aus Methylalkohol und Kalium:



$$H_4CO + K = H_3KCO + H.$$

Ist die Structur des Methylalkohols festgestellt als H_3COH, so bleibt nach obiger Umwandlung für Kaliummethylat die Wahl zwischen den Formeln H_2KCOH und H_3COK; die bekannte Thatsache, dass Kalium auf CH_4 nicht, auf H_2O wohl substituirend einzuwirken vermag, dass genanntes Element also nicht den an Kohlenstoff, wohl aber den an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff ersetzen kann, berechtigt gewissermaassen dazu, für das Kaliummethylat auch die letztangegebene Formel H_3COK aufzustellen, worin ja der an Sauerstoff gebundene Wasserstoff verdrängt ist. Es ist einerseits wichtig, diese Methode, welche ebenfalls die allgemeinste Anwendung findet, in ihrer Begründung zu verfolgen, und darauf hinzuweisen, dass sie wesentlich auf der Voraussetzung beruht, welche Theil I, S. 277 entwickelt wurde, nämlich dass „jedes Element in zusammengesetzten Verbindungen seine chemischen Eigenschaften beibehält"; denn daraus folgt, dass gewisse Elementgruppen, in welchen Körpern sie sich auch vorfinden, H_3C in $H_3C.H$ und in $H_3C.OH$, HO in HO.H und in $HO.CH_3$, sich gleich verhalten müssen. Damit ist jedoch ebenfalls auf eine Gefahr hingewiesen, welche diese auf Analogie beruhende Bestimmung der Structurformel bietet, namentlich dadurch verursacht, dass nach Theil I, S. 280 „die chemische Beschaffenheit eines Elementes von den gebundenen Atomen bis zu einem gewissen Grade beeinflusst wird"; zu den Analogieschlüssen seien deshalb möglichst ähnliche Körper verwendet, worin voraussichtlich auch diese Nebeneinflüsse möglichst gleich sind.

Es sei hinzugefügt, dass bis jetzt eine derartige Structurbestimmung nur möglich ist, wenn in dem einen Falle (wie oben bei CH_4) die Reaction nicht, in dem anderen (bei H_2O)

die Reaction aber wohl stattfindet; bei genauerer Kenntniss der Reactionen (namentlich derjenigen der Wärmetönung und Geschwindigkeit) ist ein Weiterschreiten in den Schlussfolgerungen möglich. Die bekannte Thatsache z. B., dass die Umwandlung von $H_3C.CH_2.CH_2.OH$ durch HCl in $H_3C.CH_2.CH_2Cl$ schneller stattfindet, als diejenige von $H_3C.CH.OH.CH_3$ durch dasselbe Agens in $H_3C.CHCl.CH_3$, macht es sehr wahrscheinlich, dass $H_3C.CH.OH.CH_2.OH$ zuerst der Hauptsache nach in $H_3C.CH.OH.CH_2Cl$ übergeht und es wird daher hierdurch mit einiger Wahrscheinlichkeit die Constitution dieses Chlorhydrins bestimmt. So wird ferner aus der Umwandlungswärme von Essigsäure in ein Chlorsubstitutionsproduct oder aus der Bildungswärme des letzteren ersichtlich sein, ob Wasserstoff ersetzt ist, der an Kohlenstoff, oder solcher, der an Sauerstoff gebunden war, und ob demnach $CH_2Cl.CO_2H$ oder $CH_3.CO_2Cl$ entstanden ist; die Bildungswärme des ersteren Körpers wird grösser, die des letzteren kleiner als diejenige der Essigsäure sein, was aus Analogie mit Chlorsubstitution in CH_4 und OH_2 folgt[1]).

4. Die Zahl der isomeren Derivate ist ein Princip, das u. A. bei der Bestimmung der Benzolstructur angewendet wurde, und an der letzteren auch hier erörtert werden wird. Im einfachsten Falle ist der zu verwendende Satz folgender: Enthält eine Verbindung gleiche Atome (z. B. Wasserstoff) oder Gruppen, so kommt denjenigen davon eine identische Stelle im Moleküle zu, welche bei Ersatz durch ein anderes Atom oder eine andere Gruppe zu demselben Producte führen. So im Benzol, wird ein jedes der Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt, so resultirt immer dasselbe C_6H_5Cl; die Wasserstoffatome sind demnach identisch im Moleküle gebunden, und die möglichen Constitutionen beschränken sich sofort auf $C_4(CH_3)_2$, $C_3(CH_2)_3$, $(CH)_6$, und zwar nur auf die Fälle, worin die beiden CH_3, die drei CH_2, die sechs CH unter sich identisch gebunden sind. Dieselbe Methode führt weiter, da die Existenz von drei

1) Die Constitutionsbestimmung der Kohlenwasserstoffe von Thomsen (B. B. XIII, 1321 und 1388) beruht auf demselben Principe.

isomeren Biderivaten die Constitutionen $C_4(CH_3)_2$ und $C_3(CH_2)_3$ ausschliesst, welche nur zwei solcher Isomeren ermöglichen; es bleibt also $(CH)_6$ übrig mit den Gruppen CH, unter sich gleich gebunden. Wichtig ist es, zu bemerken, dass diese Methode nicht wie 1—3 auf eine Voraussetzung sich stützt.

5. Entfernungsbestimmung im Moleküle. Wiewohl diese Methode nur selten angewandt wurde, sei sie doch hier erwähnt, da derselben ein entwickelungsfähiges Princip zu Grunde liegt. Zwei Mittel liegen jetzt vor zur Bestimmung von Entfernungen im Moleküle:

a. Die Einwirkung von verschiedenen im Moleküle enthaltenen Gruppen auf einander.

b. Die Einflüsse auf die Affinität des einen Elements, durch andere im Moleküle anwesende Elemente ausgeübt.

a. Wenn zwei Hydroxylgruppen (S. 115) oder Chlor und Hydroxyl (S. 117) an denselben Kohlenstoff gebunden sind, so neigen dieselben fast regelmässig zu einer Abspaltung von Wasser resp. Salzsäure unter Zurückbleiben des doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs; diese Einwirkung von Gruppen auf einander hört auf, sobald dieselben an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Es drängt sich dabei ganz natürlich der Gedanke auf, dass im ersten Falle die geringe Entfernung der einwirkenden Gruppe die Reaction erleichtert, da dieselbe auch dann nicht stattfindet, wenn die beiden Gruppen sich in verschiedenen Molekülen vorfinden.

So giebt es zweibasische Säuren, welche sehr leicht ein Anhydrid bilden, und falls die Dampfdichte des Products anzeigt (z. B. bei Phtalsäure- und Maleinsäureanhydrid), dass bei dieser Anhydridbildung die beiden Hydroxylgruppen desselben Moleküls benutzt sind, so ist man geneigt, und mit Recht, hierin einen Beweis für das Naheliegen dieser Gruppen zu sehen. So giebt es Alkoholsäuren, die dasselbe thun unter Vorgängen, der Esterbildung ähnlich, innerhalb des Moleküls (J. B. VII, p. 158). So giebt es Aminsäuren, die besonders leicht unter Wasserverlust in Imide übergehen (z. B. die

Orthoamidobenzoylbenzoësäure $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CO.CO_2H}$ (1. 2) in Isatin $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}$ CO). So entsteht eine dreifache Kohlenstoffbindung aus doppelter, und eine doppelte aus einfacher Bindung weit leichter, als letztere aus ungebundenen Kohlenstoffatomen, während letztere wahrscheinlich von grösserer Wärmebildung begleitet ist (S. 228).

Oft lassen sich die obigen Folgen einer geringen Entfernung im Moleküle aus der Structurformel lesen (wie beim Vergleiche der Phtalsäure 1 . 2 mit ihren Isomeren, 1 . 3 und 1 . 4), oft aber auch nicht, wie bei demjenigen der Malein- und Fumarsäure, wie bei der Neigung der sechsatomigen Kohlenstoffkette, sich ringförmig zu schliessen; für diese Fälle werden wohl einmal die Entfernungserscheinungen zur weiteren Ausbildung der Structurlehre dienen.

Es sei hinzugefügt, dass nicht nur in dieser Weise einigermaassen die Entfernungen im Moleküle geschätzt werden können, sondern dass sich zwei Moleküle einander anlegen lassen als gewisses Maass, wenn nur beide zwei Angriffspunkte haben, so z. B. eine zweibasische Säure und ein zweiwerthiger Alkohol; sind dieselben im Stande, einen Doppelester zu bilden, so kann die Entfernung der zwei Hydroxylgruppen in den beiden Molekülen nicht sehr verschieden sein; in dieser Hinsicht sind die Chloralide von Interesse, sowie die Selbstsättigung der Aminsäuren (S. 171).

b. Die Einflüsse auf die Affinität des einen Elements, durch andere im Molekül anwesende Elemente ausgeübt, sind in dieser Hinsicht nicht weniger wichtig, da so oft diese Einflüsse mit der Entfernung abnehmen, und demnach zur Bestimmung oder Vergleichung der letzteren dienen können: So ist der Einfluss des Chlors auf die Siedepunktserhöhung, welche neu eintretendes Halogen ausübt, von der Entfernung beider abhängig (S. 27); dasselbe ist mit Brom der Fall (S. 42); dasselbe mit dem Einflusse von Chlor auf Umwandlung von Chlor in Sauerstoff (S. 86); dasselbe mit dem Einflusse des Sauer-

stoffs auf die Oxydirbarkeit (S. 67), auf die Umwandlung von Chlor in Sauerstoff (S. 88), auf das Umgekehrte (S. 106), auf die Substitution von Wasserstoff durch Chlor und auf das Umgekehrte (S. 111—114); dasselbe mit dem Einflusse von Wasserstoff (S. 131) und von Sauerstoff (S. 133—136) auf die Natur der Hydroxylgruppe; so der Einfluss von Wasserstoff und von Sauerstoff auf die basischen Eigenschaften des Stickstoffs (S. 173 und 174), von Stickstoff auf die Siedepunktserhöhung bei Chlorsubstitution (S. 177), von der Nitrogruppe auf Fähigkeit zur Metallaufnahme (S. 178).

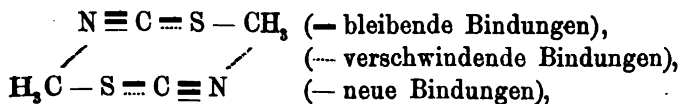
6. Vergleich der physikalischen Eigenschaften. Ganz kurz sei das Wesen dieser Methode zur Bestimmung der Structur erörtert. Sie stützt sich wesentlich auf die Ausdehnung einer gemachten Beobachtung über den Zusammenhang anderweitig festgestellter Structur und physikalischer Eigenschaften, z. B. der Krystallform, des Siede- und Schmelzpunktes, des Brechungsvermögens (u. A. B. B. XIII, 1520), specifischen Volums; die Wahrscheinlichkeit der Schlüsse ist dann einfach abhängig von der Zahl der zutreffenden Fälle. Unabhängigkeit erhält diese Methode nur da, wo der Zusammenhang sich nicht nur stützt auf einfache Wahrnehmungen, sondern auf tiefere Gründe in seinem Wesen selbst, wie z. B. der Zusammenhang zwischen Constitution und optischer Activität.

Nachdem die Principien zur Constitutionsbestimmung angeführt sind, jedes mit dem Wahrscheinlichkeitsgrade der daraus zu folgernden Schlüsse, seien die Atomumlagerungen im Moleküle kurz erörtert. Es werden unter diesem Namen zwei Erscheinungen zusammengefasst, und zwar in erster Linie das Uebergehen eines Körpers in einen anderen, der ihm isomer ist, wie z. B. des Rhodanallyls in Allylsenföl; mit demselben Namen wird jedoch auch bezeichnet das Auftreten eines anderen Products bei einer Reaction, als nach Princip 2 zu erwarten wäre. Es kann im letzten Falle sein, dass

wesentlich nichts anderes stattfindet, als im vorigen Falle, und das normale Product sofort sich verwandelt (eben wenn dieses Umwandeln nicht mit dem normalen Producte unter den Reactionsbedingungen selbst stattfindet, kann solches doch bei den Erschütterungen, welche den *status nascens* begleiten, der Fall sein); es kann jedoch auch sein, dass die Reaction selbst anders stattfindet, als nach Princip 2 zu erwarten wäre, und bei der Umwandlung nicht das Minimum von Bindungen losgerissen wird, wie z. B. bei der Carbylaminbildung aus Silbercyanid und Jodalkyl (Theil I, S. 225). Da es bis jetzt nicht möglich ist, letztere Umwandlungen von ersteren thatsächlich mit Bestimmtheit zu trennen, so sei im Folgenden auf beide Rücksicht genommen, und zuerst Einiges im Allgemeinen angeführt.

Je nach der Tiefe der stattfindenden Umwandlung zerfallen die Atomumlagerungen in diejenigen, bei welchen wesentlich die Art der Bindung sich ändert, so z. B. Stickstoffbindung sich in Kohlenstoffbindung verwandelt ($C_6H_5 . NH . NH . C_6H_5$ in $H_2N . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$); daneben diejenigen, wobei die Art der Bindung beibehalten bleibt und nur die Bindungsweise sich ändert, so z. B. eine dreifache Kohlenstoffstickstoffbindung in doppelte und einfache übergeht ($N \equiv C - S . CH_3$ in $S = C = N . CH_3$); schliesslich diejenigen, von denen die Structurformel keine Rechenschaft giebt, weil sogar die Bindungsweise dieselbe bleibt, und nur ein kleiner Platzwechsel stattfindet (Rechtsweinsäure in inactive Weinsäure).

Die Erklärung der Umwandlung wird häufig darin gesucht, dass zwei Moleküle des umzuwandelnden Körpers so auf einander wirken, dass die verlangte Bindung entsteht (Theil I, S. 231):

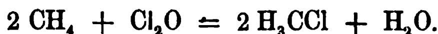


was immer möglich ist, oder dass vorübergehendes Anlegen und Abspalten eines anderen Körpers die Umwandlung bedingt, wie vielleicht Jodcyan und OCNK unter Umwandlung in NCOK

(Theil I, S. 228). Es mögen dies erleichternde und beschleunigende Wirkungen sein, wie Bromaluminium (das z. B. $H_3C \,.\, CH_2 \,.\, CH_2Br$ in $H_3C \,.\, CHBr \,.\, CH_3$ verwandelt); wichtiger ist es jedoch, zunächst die Neigung kennen zu lernen, vermöge deren die Umwandlung stattfinden wird; und wenn die Bildungswärmen der beiden Isomeren unbekannt sind, so bleibt nur übrig, die Umwandlung mit Reactionen zu vergleichen, und in deren Stattfinden, wenn nicht eine völlige Erklärung, so doch eine ihr ganz an die Seite zu stellende Thatsache zu suchen. Dies ist der Hauptzweck der kurzen Zusammenstellung folgender Fälle:

Die Umlagerungen, welche die Art der Bindung ändern, gestalten sich am einfachsten, wenn es sich um möglichst wenige, also um zwei Bindungen handelt. Wenngleich derartige Fälle sich nur ausnahmsweise aufweisen lassen, so ist es dennoch leicht im Voraus zu bestimmen, wo dieselben zu finden sind, und diese Umlagerungsvoraussagungen schliessen sich ganz den Reactionsvoraussagungen von S. 159—161 an:

a. Körper, welche Wasserstoff an Kohlenstoff und Chlor an Sauerstoff gebunden enthalten $\left(\text{wie } H_3C.C^{O}_{OCl}, C_6H_5.OCl\right)$, müssen, anschliessend an die Reactionsvoraussagungen 3 und 5, Seite 160, eine Neigung besitzen zum Umtausche der genannten Elemente $\left(\text{unter Bildung von } H_2CCl\,.\,C^{O}_{OH}, C_6H_4Cl\,.\,OH\right)$, welcher Umlagerung folgende ausführbare Reaction entspricht (S. 4):



$$2\,CH_4 + Cl_2O = 2\,H_3CCl + H_2O.$$

Wirklich ausgeführt ist eine derartige Umlagerung mit der Verbindung $C_6H_3Br_3\,.\,OBr$, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure sich in $C_6H_2Br_4\,.\,OH$ verwandelt (B. B. XII, 2255); andere Fälle lassen etwas Aehnliches vermuthen, so die Bildung von Chloressigsäure statt essigsaurem Chlor, neben Chloracetyl, bei der Spaltung von Essigsäureanhydrid durch Chlor (Wurtz, Dict. Acétique).

b. Körper, welche Wasserstoff an Kohlenstoff und Chlor an Stickstoff gebunden enthalten (wie $H_3C.CH_2.NCl_2$), müssen, anschliessend an die Reactionsvoraussagung 4 S. 160, eine Neigung besitzen zum Umtausche der genannten Elemente (unter Bildung von $H_3C.CCl_2.NH_2$), welcher Umlagerung folgende ausführbare Reaction entspricht:



$$3\,CH_4 + NCl_3 = 3\,H_3CCl + NH_3.$$

Es sei bemerkt, dass wo diese Reaction selbst unausgeführt blieb, doch eine derselben sehr ähnliche verwirklicht wurde, die Chlorsubstitution von Essigsäure und Aether durch $C_2H_5.NCl_2$ (B. B. IX. 143).

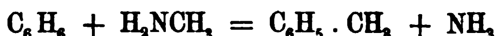
c. Körper, welche Wasserstoff an Kohlenstoff und Sauerstoff an Stickstoff gebunden enthalten (wie $H_3C.NO_2$), müssen, anschliessend an die Reactionsvoraussagungen 6 und 7 S. 161, eine Neigung besitzen zum Umtausche der genannten Elemente $\left(\text{unter Bildung von } {}^{H}_{O}CNH_2O\right)$, welcher Umlagerung die ausführbare Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Salpetersäure entspricht.

Es sei hinzugefügt, dass wo diese Umlagerung nicht direct verwirklicht wurde, es doch eine Reaction giebt, welche dieselbe wenigstens wahrscheinlich macht: die Bildung von Ameisensäure und Hydroxylamin aus Nitromethan und Salzsäure (Theil I. S. 129) rechtfertigt die Vermuthung eines durch Umlagerung entstandenen Zwischenproductes $HC.{}^{O}_{NH_2O}$.

d. Die Umwandlung der Carbylamine ($H_3C.N=C$) in die Nitrile ($H_3C.C\equiv N$) (B. B. VI, 213) ist einfaches Zurgeltungkommen der unbenutzten Kohlenstoffvalenzen, und etwa der Addition an Kohlenoxyd vergleichbar.

e. Hierneben stellt sich die Umwandlung von $C_6H_5.N{}^{H}_{CH_3}$ u. A. in $C_6H_4(CH_3).NH_2$ (B. B. V, 704; VII, 526), wobei Kohlenstoff an Stickstoff gebunden seinen Platz

wechselt mit Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden; die dieser Umwandlung entsprechende Reaction:



$$C_6H_6 + H_2NCH_3 = C_6H_5 . CH_3 + NH_3$$

wurde nicht ausgeführt; dennoch sei hier Nachdruck gelegt auf die mehrfach (S. 199) bemerkte Leichtigkeit, womit Wasserstoff am Benzolkern sich mit Kohlenstoff umtauscht.

f. Bei der Umwandlung von $C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_5$ in $C_6H_5N = N . C_6H_4 . NH_2$ schliesslich (Kekulé II. 697) *wechselt Kohlenstoff an Wasserstoff gebunden seinen Platz mit Stickstoff an Stickstoff gebunden*; es wäre hierin wohl Ausdruck zu sehen der geringen Neigung von Stickstoff zur Selbstbindung.

Die *complicirteren Vorgänge*, bei denen mehr als zwei Bindungen sich ändern, sind bisweilen als hinter einander stattfindende Reactionen in obigem Sinne zu betrachten:

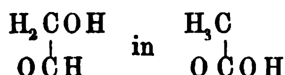
Die Umwandlung von $C_6H_5 . NH . NH . C_6H_5$ in $H_2N . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$ u. A. (Richter, 1880, 55), wobei drei Bindungen zerbrochen werden, ist in dieser Hinsicht eine Combination von e und f, welche erstere Umwandlung ein Zwischenproduct: $H_2N . NH . C_6H_4 . C_6H_5$ herbeiführen würde.

Die *Umlagerungen, welche die Art der Bindung ungeändert lassen und nur die Bindungsweise stören*, sind weniger tief eingreifend; deren Erklärung, eben dadurch schwieriger, sei nur in einem, aber dem wichtigsten Falle versucht.

Es giebt namentlich eine sehr ausgedehnte Reihe von *Umlagerungen, wobei Wasserstoff und Sauerstoff, beide an Kohlenstoff gebunden, ihren Platz wechseln*, und so eine innere Reduction und Oxydation erfolgt; diese Vorgänge schliessen sich ganz denjenigen an, welche in einem besonderen Capitel als Reduction durch Oxydation am Kohlenstoff behandelt wurden (S. 79); dort wurde diese Erscheinung erklärt, und zugleich Nachdruck darauf gelegt, was eben Hauptsache ist, dass dieser doppelte Umtausch immer eine Anhäufung von Sauerstoff zur Folge hat.

Indem bezüglich der Begründung dieser Umlagerungsart auf das Frühere verwiesen wird, seien nachfolgend nur die hauptsächlichen hierher gehörigen Thatsachen erwähnt:

a. Die einfachste Form einer derartigen Umlagerung wäre die Umwandlung eines Oxyaldehyds in eine Säure:

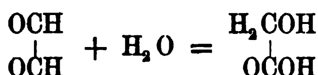


Bei der Unbekanntheit dieses Oxyaldehyds ist die Umwandlung zwar nicht verwirklicht, jedoch liegen Thatsachen vor, welche dieselbe wahrscheinlich machen in analogen Fällen: die Bildung der Pyroweinsäure ($H_3C . CH (CO_2H) CH_2 . CO_2H$) aus Pyrotraubensäure ($H_3C . CO . CO_2H$) lässt sich wohl auf vorherige Aldehydbildung (nach S. 220) und Addition (nach S. 193) zu



einem Körper $H_3C . C . CO_2H$ (mit $CH_2 . COH$ und (OH) am mittleren C) zurückführen; dieses Oxyaldehyd wird im obigen Sinne in Pyroweinsäure verwandelt; die Bildung von Levulinsäure ($H_3C . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$) und Milchsäure ($H_3C . CHOH . CO_2H$) aus dem Oxyaldehyd (Glucose und Schwefelsäure) beruht wohl theilweise auf demselben Vorgange.

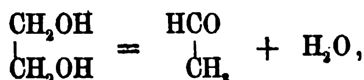
b. In etwas verwickelter Form tritt dieselbe Erscheinung auf, wenn zu ihrer Vollziehung noch Wasser nothwendig ist, wie bei Umwandlung eines Doppelaldehyds in Oxysäure:



Diese Reaction wurde verwirklicht: aus Glyoxal und Kali wurde Glycolsäure erhalten (S. 81); andere Umwandlungen schliessen sich vorstehender Reaction ganz an, so scheint der Aldehyd der Bernsteinsäure ($COH . CH_2 . CH_2 . COH$) sich mit Kalk in Oxybuttersäure ($CO_2H . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$) zu verwandeln (l. c.),

während $CHBr_2.CO.CO_2H$ und $CHCl_2.CO.CO_2H$ beim Erhitzen mit Wasser statt des zu erwartenden $OCH . CO . CO_2H$, die Tartronsäure $CO_2H . CH(OH) . CO_2H$ bilden (l. c.). Noch stärker äussert sich diese Neigung zur Sauerstoffanhäufung, wenn dadurch nicht Wasserstoff, sondern eine kohlenstoffhaltige Gruppe verdrängt wird, wie solches z. B. stattfindet bei der Umwandlung von $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$ (durch Kalilösung) in $(C_6H_5)_2 C(OH) . CO_2H$. (B. B. VI, 1188).

c. Ein dritter Fall umfasst diejenigen Umlagerungen, bei denen die doppelte Hydroxylgruppe eines mehratomigen Alkohols sich in den doppelt gebundenen Aldehydsauerstoff verwandelt:



$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} HCO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O,$$

so bildet sich wirklich beim Erhitzen Aldehyd aus Glycol (besonders bei Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink), so entsteht aus Bromäthylen und Wasser bei höherer Temperatur Aldehyd statt Glycol; Aehnliches findet in der Propylenreihe statt u. s. w.; so entsteht Pyrotraubensäure ($CH_3 . CO . CO_2H$) beim Erhitzen von Glycerinsäure ($CH_2OH . CHOH . CO_2H$) resp. Weinsäure; Acrolein ($CH_2.CH.COH$) aus Glycerin ($CH_2OH . CH.OH . CH_2OH$).

Hierzu ist auch die Umlagerung zu zählen in Körpern, welche die Gruppe $\begin{matrix} C - CX \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{matrix}$ enthalten, und worin eine Sauerstoffanhäufung der obigen Art stattfindet durch Uebergang dieser Gruppe in $XC - \underset{\overset{\|}{O}}{C}$; (dieser gezwungene Zustand des Sauerstoffs, wiewohl theilweise durch die Neigung des genannten Elements zum gänzlichen Gebundensein an ein Kohlenstoffatom erklärlich, muss jedoch noch einen anderen Grund haben, wie die grosse Neigung obiger Körper, sich mit Salzsäure u. s. w. zu verbinden, beweist).

Falls in dem allgemeinen Ausdrucke $\overset{C - CX}{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}$ die Gruppe, durch X vorgestellt, **ein Wasserstoffatom ist**, kommen diese Fälle auf den vorigen zurück, da man sich überall denken kann, dass dort ein vorhergehendes Zusammenfallen der Hydroxylgruppen stattfindet unter Bildung einer Gruppe $\overset{C - CH}{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}$.

Falls in dem obigen allgemeinen Ausdrucke X **ein Halogen** ist, handelt es sich um die Umwandlungen, welche Demole beobachtete, indem er bei Oxydation von $CH_2 = CBr_2$ z. B. statt $\overset{CH_2 - CBr_2}{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}$, $\underset{Br}{OC} - CH_2Br$ erhielt (Bromwasserstoffanwesenheit kann nach S. 230 die Umwandlung beschleunigt haben).

Falls schliesslich in demselben allgemeinen Ausdrucke die durch X vorgestellte Gruppe eine **kohlenstoffhaltige Gruppe** ist, gilt es die interessante Pinakolin-Umwandlung, wodurch beim Erhitzen von z. B. $(H_3C)_2\,COH.COH(CH_3)_2$, die Verbindung $(H_3C)_3C - CO.CH_3$ entsteht statt des zu erwartenden Körpers $(H_3C)_2 \overset{C - C}{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}} (CH_3)_2$.

Ganz allgemein findet sich dasselbe vor und führt bei Oxydation von $(H_3C)_3C = C(CH_3)_2$ z. B., der Beobachtung von Demole entsprechend, Bildung eines Ketons herbei, statt des zu erwartenden Körpers mit der Gruppe $\overset{C - C}{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}$ (B. B. XII, 1486).

Die anderen Fälle von Umlagerung, wobei ebenfalls nur die Bindungsweise gestört wird, lassen sich nicht unter einen Gesichtspunkt bringen, sei es denn, dass sie sich gruppenweise an eine Thatsache anschliessen, und dadurch gewissermaassen eine Erklärung finden: So schliessen sich einige Umlagerungen an die Unmöglichkeit an,

welche der Bildung eines dreiatomigen Kohlenstoffrings im Wege steht, und finden statt bei Versuchen, welche eine derartige Ringbindung erzielen: so entsteht bei Behandlung der Verbindung $H_2CBr.CH_3.CH_2Br$ mit Natrium statt des ringförmigen Propylens das normale, in ähnlicher Weise führt die Verbindung $H_2CCl.HCOH.CH_2Cl$ zum Allylalkohol (S. 204). So schliesst sich an die Vorliebe, womit sich aus Propylen und Bromwasserstoff, Isopropylbromid statt Propylbromid bildet, die leicht stattfindende (durch Bromaluminium bewirkbare) Umwandlung der letztgenannten Bromverbindung in die erstere an. So schliesst sich an die Vorliebe, womit sich aus Propylenoxyd $\overset{H_2C\,.\,CH\,.\,CH_3}{\underset{O}{\diagdown\diagup}}$ durch Reduction Isopropylalkohol statt Propylalkohol bildet, die Umwandlung der letzten Verbindung in die erstere an (welche bei Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ auf $H_2CJ.CH_2OH$ zur Isopropylalkoholbildung führt).

Andere ganz vereinzelt dastehende Fälle seien nur erwähnt, um auf die Häufigkeit der Erscheinung Nachdruck zu legen: Die Verschiebungen im Benzolkerne, z. B. in Phenolsulfosäuren; die Verschiebung der Doppelbindung, welche oft bei Wasserentziehung in Alkoholen stattfindet, so dass z. B. $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} CH.CH_2.CH_2OH$ mit Chlorzink statt $\begin{matrix} H_3C \\ H_2C \end{matrix} CH.CH = CH_2$ die Verbindung $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} C — CH.CH_2$ giebt; die Bildung vom Cyanid $CH_3.CH = CH.CN$ aus dem Jodid $CH_2 = CH.CHJ$ und Cyankalium; die Umwandlung von Butter- in Isobuttersäure durch Erhitzen mit Kali, von Angelika- in Tiglinsäure, von Isobernstein- in Bernsteinsäure bei Einwirkung von Cyankalium auf $CH_3.CHBr$; die Bildung von $H_3C.C_6H_4.CH = CH.C_6H_4.CH_3$ aus $CH_2Cl.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ und Kali, diejenige von Cymol mit der normalen Propylgruppe aus Cuminol und Zink mit der Isopropylgruppe; Rhodanallyl schliesslich verwandelt sich in Senföl, und ähnliche Umwandlungen erleiden gegenseitig die Verbindungen OCNX und NCOX u. s. w. Diese Umwandlungen sind so häufig, dass die ausschliessliche Anwendung des